

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年1月29日(29.01.2015)

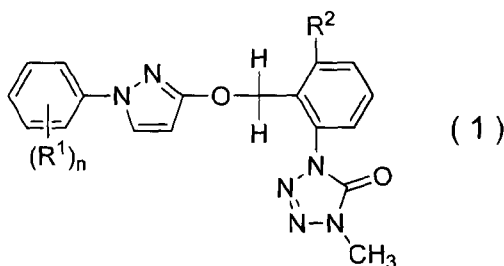


(10) 国際公開番号
WO 2015/012243 A1

- (51) 国際特許分類:
A01N 43/713 (2006.01) A01N 43/60 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069266
- (22) 国際出願日: 2014年7月15日(15.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-151419 2013年7月22日(22.07.2013) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松崎 雄一(MATSUZAKI, Yuichi); 〒6658555 兵庫県宝塚市高司四丁目2番1号住友化学株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番3番3号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PLANT DISEASE CONTROL COMPOSITION AND APPLICATION FOR SAME

(54) 発明の名称: 植物病害防除組成物およびその用途



(57) Abstract: A plant disease control composition exhibiting an excellent control effect against plant diseases and comprising a tetrazolinone compound indicated by formula (1) and a carboxamide compound. [In the formula, n indicates an integer between 0 and 5, R¹ indicates a halogen atom, etc., R² indicates a C1-C3 alkyl group, etc., and R¹ and R² can have a halogen atom at an alkyl site. When n indicates an integer of at least 2, at least two R¹ can be different.] Ideally, the weight ratio between the tetrazolinone compound and the carboxamide compound is 0.1/1-10/1 (tetrazolinone compound / carboxamide compound).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/012243 A1



式(1)〔式中、 n は0～5の整数を表し、 R^1 は、ハロゲン原子等を表し； R^2 は、C1～C3アルキル基等を表し、前記 R^1 および R^2 において、アルキル部位にハロゲン原子を有することができる。但し、 n が2以上の整数を表すとき、2以上の R^1 は互いに相異なってもよい。〕で示されるテトラゾリノン化合物とカルボキサミド化合物とを含有する植物病害防除組成物、好ましくは、該テトラゾリノン化合物とカルボキサミド化合物との重量比が、テトラゾリノン化合物／カルボキサミド化合物＝0.1／1～10／1である植物病害防除組成物は、植物病害に対して優れた防除効果を示す。

明 細 書

[発明の名称] 植物病害防除組成物およびその用途

5 [技術分野]

[0001]

本発明は植物病害防除組成物およびその用途に関する。

[背景技術]

[0002]

10 従来、植物病害を防除するために多くの化合物が開発され、実用に供されている（例えば、特許文献1及び2参照。）。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0003]

15 [特許文献1]

国際公開第99/05139号

[特許文献2]

国際公開第2013/092224号

[発明の概要]

20 [発明が解決しようとする課題]

[0004]

本発明は、植物病害に対して優れた防除効力を有する組成物を提供することを課題とする。

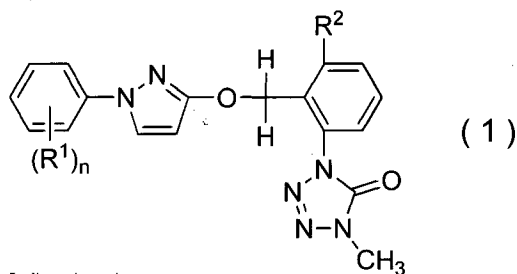
[課題を解決するための手段]

25 [0005]

本発明者は、植物病害に対して優れた防除効力を有する組成物を見出すべく検討した結果、下記式(1)で示されるテトラゾリノン化合物と下記群(A)より選ばれる1種以上のカルボキサミド化合物とを含有する植物病害防除組成物が、植物病害に対して優れた防除効力を有することを見出した。

30 すなわち、本発明は以下の通りである

[1] 式(1)



[式中、

nは0～5の整数を表し、

35 R¹は、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6アルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基を表し、

R²は、C1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、C1-C3アルコキシ基、C1-C2アルキルチオ基、C2-C3アルケニル基、またはC2-C3アルキニル基を表し、

40 前記R¹およびR²において、アルキル部位にハロゲン原子を有することができ

る。

但し、nが2以上の整数を表すとき、2以上のR¹は互いに相異なってもよい。]

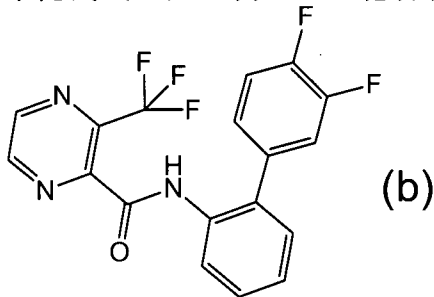
で示されるテトラゾリノン化合物と、

- 5 群(A)より選ばれる1種以上のカルボキサミド化合物とを含有する植物病害防除組成物。

群(A):

- 10 ビキサフェン(bixafen)、ベンゾビンジフルピル(benzovindiflupyr)、フルキサピロキサド(fluxapyroxad)、ペンチオピラド(penthiopyrad)、N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-1-メチル-3-ジフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アミド、

下記式(b)で表される化合物、

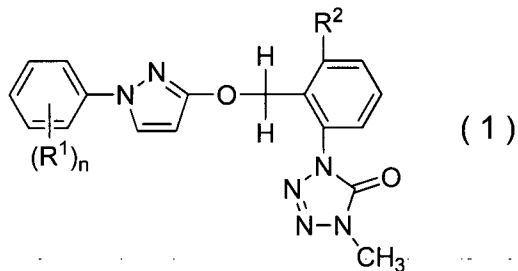


- 15 イソフェタミド(isofetamid)、イソピラザム(isopyrazam)、ボスカリド(boscalid)、フルオピラム(flupyram)、セダキサン(sedaxane)、ペンフルフェン(penflufen)、フルトラニル(flutolanil)、メプロニル(mepronil)、カルボキシシン(carboxin)、チフルザミド(thi fluzamide)及び
- 20 びフラメトピル(furametpyr)からなる群。

[2] テトラゾリノン化合物とカルボキサミド化合物との重量比が、テトラゾリノン化合物/カルボキサミド化合物=0.1/1~10/1である [1] 記載の植物病害防除組成物。

[0006]

- 25 [3] 式(1)



[式中、

nは0~5の整数を表し、

- 30 R¹は、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6アルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基を表し、

R²は、C1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、C1-C3アルコキシ基、C1-C2アルキルチオ基、C2-C3アルケニル基、またはC2-C3アルキニル基を表し、

前記R¹およびR²において、アルキル部位にハロゲン原子を有することができ

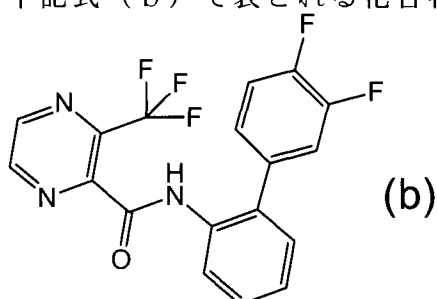
る。

但し、 n が2以上の整数を表すとき、2以上の R^1 は互いに相異なってもよい。]

- 5 示されるテトラゾリノン化合物と、群(A)より選ばれる1種以上のカルボキサミド化合物との有効量を、植物又は植物を栽培する土壤に処理する工程を含む植物病害防除方法。

群(A):

- 10 ピキサフェン(bixafen)、ベンゾビンジフルピル(benzovindiflupyr)、フルキサピロキサド(fluxapyroxad)、ペンチオピラド(penthiopyrad)、N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-1-メチル-3-ジフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アミド、
下記式(b)で表される化合物、



- 15 イソフェタミド(isofetamid)、イソピラザム(isopyrazam)、ボスカリド(boscalid)、フルオピラム(flupyram)、セダキサン(sedaxane)、ペンフルフェン(penflufen)、フルトラニル(flutolanil)、メプロニル(mepronil)、カルボキシ(carboxin)、チフルザミド(thifluzamide)及び
20 びフラメトピル(furametpyr)からなる群。

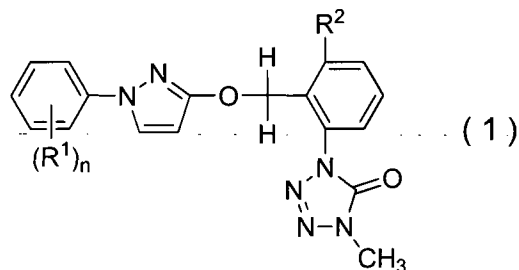
[4] テトラゾリノン化合物とカルボキサミド化合物との重量比が、テトラゾリノン化合物/カルボキサミド化合物=0.1/1~10/1である[3]記載の植物病害防除方法。

- 25 [5] 植物又は植物を栽培する土壤が、コムギ又はコムギを栽培する土壤である[3]又は[4]記載の植物病害防除方法。

[発明を実施するための形態]

[0007]

本発明の植物病害防除組成物(以下、本発明組成物と記す。)は、式(1)

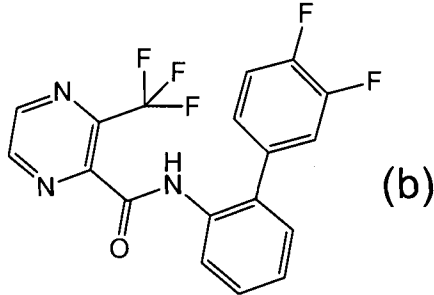


- 30 [式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ意味を表す。]

示されるテトラゾリノン化合物(以下、本テトラゾリノン化合物と記す。)と群(A)より選ばれる1種以上のカルボキサミド化合物(以下、本カルボキサミド化合物と記す。)とを含有する。

群(A):

ピキサフェン、ベンゾペンジフルピル、フルキサピロキサド、ペンチオピラド、N-(1, 1, 3-トリメチルインダノール-4-イル)-1-メチル-3-ジフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アミド、下記式 (b) で表される化合物、



5

イソフェタミド、イソピラザム、ボスカリド、フルオピラム、セダキサン、ペンフルフェン、フルトラニル、メプロニル、カルボキシシン、チフルザミド及びフラメトピルからなる群。

[0 0 0 8]

10

まず、本テトラゾリノン化合物について説明する。

本明細書における置換基について、下記に詳細に記す。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子があげられる。

15

C1-C6アルキル基とは直鎖状もしくは分枝状の炭素数1-6のアルキル基を表し、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基およびヘキシル基があげられる。

20

C1-C6アルコキシ基としては、直鎖状もしくは分枝状のいずれであってもよく、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基およびヘキシルオキシ基があげられる。

25

C1-C6アルキルチオ基としては、直鎖状もしくは分枝状のいずれであってもよく、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基およびヘキシルチオ基があげられる。

C1-C3アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基があげられる。

30

C2-C3アルケニル基としてはビニル基、1-プロペニル基および2-プロペニル基があげられる。

C2-C3アルキニル基としてはエチニル基、1-プロピニル基および2-プロピニル基があげられる。

C3-C4シクロアルキル基としてはシクロプロピル基およびシクロブチル基があげられ、

35

C1-C3アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基およびイソプロピルオキシ基があげられる。

C1-C2アルキルチオ基としてはメチルチオ基、およびエチルチオ基があげられる。

40

「アルキル部位にハロゲン原子を有することができる」とは、R¹およびR²における、C1-C6アルキル基、C1-C3アルキル基、C1-C6アルコ

キシ基、C 1 - C 3 アルコキシ基、C 1 - C 6 アルキルチオ基、C 1 - C 2 アルキルチオ基、およびC 3 - C 4 シクロアルキル基がハロゲン原子を有することができることを意味する。

5 ハロゲン原子を有するC 1 - C 6 アルキル基としては、例えば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、モノクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ジブロモメチル基、クロロフルオロメチル基、ジクロロフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、2, 2-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、1-(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、4-フルオロブチル基および5-フルオロヘキシル基等があげられる。

15 ハロゲン原子を有するC 1 - C 3 アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ジブロモメチル基、クロロフルオロメチル基、ジクロロフルオロメチル基、クロロジフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-クロロエチル基、2, 2-ジクロロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3-フルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基および1-(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基等があげられる。

25 ハロゲン原子を有するC 1 - C 6 アルコキシ基としては、例えば、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、ジクロロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、ジブロモメトキシ基、クロロフルオロメトキシ基、ジクロロフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2, 2-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2, 2-ジクロロエトキシ基、2, 2, 2-トリクロロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、3-フルオロプロピルオキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロピルオキシ基、ヘプタフルオロプロピルオキシ基、ヘプタフルオロイソプロピルオキシ基、1-(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシ基、3-フルオロプロピルオキシ基、4-フルオロブチルオキシ基および5-フルオロヘキシルオキシ基等があげられる。

35 ハロゲン原子を有するC 1 - C 3 アルコキシ基としては、例えば、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、ジクロロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、ジブロモメトキシ基、クロロフルオロメトキシ基、ジクロロフルオロメトキシ基、クロロジフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2, 2-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2, 2-ジクロロエトキシ基、2, 2, 2-トリクロロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、3-フルオロプロピルオキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロピルオキシ基、ヘプタフルオロプロピルオキシ基、ヘプタフルオロイソプロピルオキシ基、1-(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシ基、および3-フルオロプロピルオキシ基等があげられる。

ハロゲン原子を有するC 1 - C 6 アルキルチオ基としては、例えば、モノフルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、モノクロロメチルチオ基、ジクロロメチルチオ基、トリクロロメチルチオ基、ジブromoメチルチオ基、クロロフルオロメチルチオ基、ジクロロフルオロメチルチオ基、クロロジフルオロメチルチオ基、2-フルオロエチルチオ基、2, 2-ジフルオロエチルチオ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基、3-フルオロプロピルチオ基、2, 2-ジフルオロプロピルチオ基、3, 3, 3-トリフルオロプロピルチオ基、ヘプタフルオロプロピルチオ基、ヘプタフルオロイソプロピルチオ基、1-(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基、3-フルオロプロピルチオ基、4-フルオロブチルチオ基および5-フルオロヘキシルチオ基等があげられる。

ハロゲン原子を有するC 1 - C 2 アルキルチオ基としては、例えば、モノフルオロメチルチオ基、ジフルオロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、モノクロロメチルチオ基、ジクロロメチルチオ基、トリクロロメチルチオ基、ジブromoメチルチオ基、クロロフルオロメチルチオ基、ジクロロフルオロメチルチオ基、クロロジフルオロメチルチオ基、2-フルオロエチルチオ基、2, 2-ジフルオロエチルチオ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルチオ基およびペンタフルオロエチルチオ基等があげられる。

ハロゲン原子を有するC 3 - C 4 シクロアルキル基としては、例えば、2-フルオロシクロプロピル基、2, 2-ジフルオロシクロプロピル基、2-クロロ-2-フルオロシクロプロピル基、2, 2-ジクロロシクロプロピル基、2, 2-ジブromoシクロプロピル基、および2, 2, 3, 3-テトラフルオロシクロブチル基等があげられる。

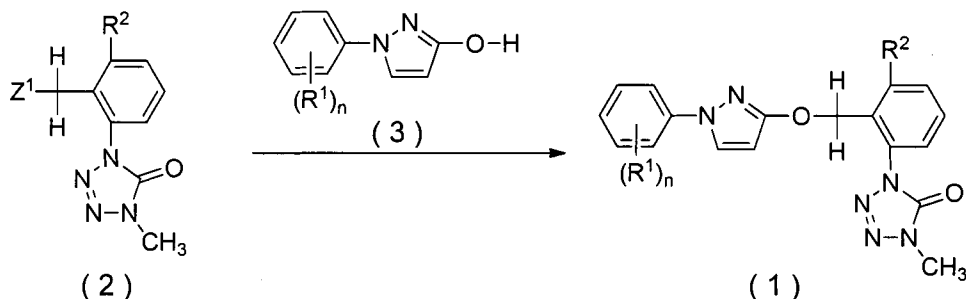
[0 0 0 9]

まず、本テトラゾリノン化合物の合成法について説明する。

本テトラゾリノン化合物は、例えば以下の合成法により合成することができる。

(合成法 A)

本テトラゾリノン化合物は、式 (2) で示される化合物 (以下、化合物 (2) と記す。) と式 (3) で示される化合物 (以下、化合物 (3) と記す。) とを塩基の存在下で反応させることにより合成することができる。



[式中、n、R¹、およびR²は前記と同じ意味を表し、Z¹は塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子等の脱離基を表す。]

該反応は、通常溶媒中で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えば、n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ペンタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコール

ジメチルエーテル、アニソール、メチル *tert*-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の酸アミド類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、水およびこれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジイソプロピルエチルアミン、ルチジン、コリジン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン等の有機塩基、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属ハロゲン化物、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、ナトリウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシドのアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。

該反応には化合物(2) 1モルに対して、化合物(3) が通常1~10モルの割合、塩基が通常0.5~5モルの割合で用いられる。

該反応の反応温度は通常-20~150℃の範囲である。該反応の反応時間は通常0.1~24時間の範囲である。

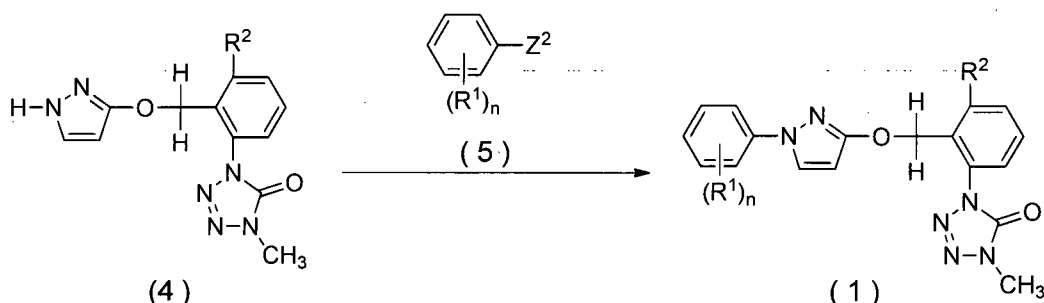
該反応は、必要に応じてヨウ化ナトリウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムなどを加えてもよく、これらの化合物は通常、化合物(2) 1モルに対して、0.001~1.2モルの割合で用いられる。

反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、本テトラゾリノン化合物を単離することができる。単離されたテトラゾリノン化合物は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

[0010]

(合成法B)

本テトラゾリノン化合物は、式(4)で示される化合物(以下、化合物(4)と記す。)と式(5)で示される化合物(以下、化合物(5)と記す。)とを触媒と塩基の存在下で反応させることにより合成することもできる。



[式中、n、R¹、およびR²は前記と同じ意味を表し、Z²は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニ

ルオキシ基およびp-トルエンスルホニルオキシ基等の脱離基、 $B(OH)_2$ 、アルコキシボリル基またはトリフルオロボレート塩 ($BF_3^-K^+$) を表す。]

該反応は、通常溶媒中で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えば、n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ペンタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メチルtert-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の酸アミド類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類およびこれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる化合物(5)は、通常市販のものを用いることができる。具体的には、クロロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、パラジクロルベンゼン、4-クロロプロモベンゼン、4-クロロヨードベンゼン、パラジプロモベンゼン、4-クロロプロモベンゼン、4-クロロヨードベンゼン、4-プロモヨードベンゼン、フェニルボロン酸、4-フルオロフェニルボロン酸、4-クロロフェニルボロン酸、4-メチルフェニルボロン酸、4-メトキシフェニルボロン酸等を挙げることができる。

該反応に用いられる触媒は、例えば、ヨウ化銅(I)、酢酸銅(II)、酢酸パラジウム(II)ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)、パラジウム(II)アセテート/トリスシクロヘキシルホスフィン、ビス(ジフェニルホスファンフェロセニル)パラジウム(II)ジクロリド、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン(1,4-ナフトキノン)パラジウムダイマー、アリル(クロロ)(1,3-ジメチル-1,3-ジヒドロ-2H-イミダゾール-2-イリデン)パラジウムまたはパラジウム(II)アセテート/ジシクロヘキシル(2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル-2-イル)ホスフィン、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム等が挙げられる。

該反応に用いられる塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジイソプロピルエチルアミン、ルチジン、コリジン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン等の有機塩基、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属ハロゲン化物、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、リン酸三カリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシドのアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。

該反応には化合物(4)1モルに対して、化合物(5)が通常1~10モル

の割合、触媒が通常0.001～5モルの割合、塩基が通常0.5～10モルの割合で用いられる。

該反応は、必要に応じて、1,10-フェナントロリン、テトラメチルエチレンジアミン等の配位子を加えてもよく、これらの化合物は通常、化合物(4) 1モルに対して、0.001～5モルの割合で用いられる。

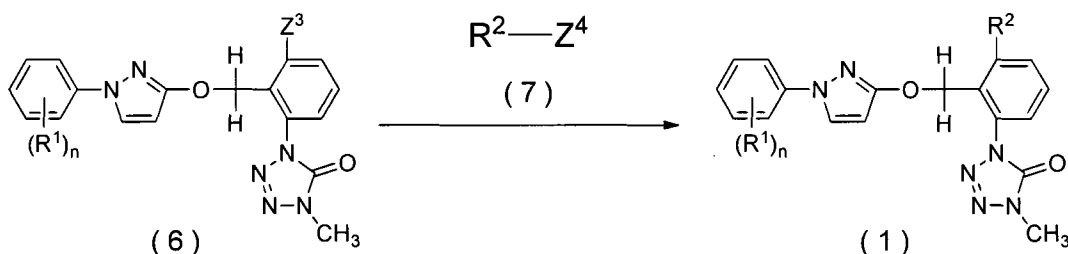
該反応の反応温度は通常-20～150℃の範囲である。該反応の反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、本テトラゾリノン化合物を単離することができる。単離されたテトラゾリノン化合物は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

[0011]

(合成法C)

本テトラゾリノン化合物は、合成法Aと同様の方法で合成できる式(6)で示される化合物(以下、化合物(6)と記す。)と式(7)で示される化合物(以下、化合物(7)と記す。)とを、塩基及び触媒存在下カップリング反応することにより合成することもできる。



[式中、n、R¹、およびR²は前記と同じ意味を表し、Z³は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、またはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表し、Z⁴はB(OH)₂、アルコキシボリル基、またはトリフルオロボレート塩(BF₃⁻K⁺)を表す。]

該反応は、通常溶媒中で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えば、n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ペンタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メチルtert-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の酸アミド類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、水およびこれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる有機ホウ素化合物(7)は、通常市販のものを用いるか、N. Miyaura and A. Suzuki, Chem. Rev., 1995, 95, 2457等の総説に記載された公知の方法により合成したものをを用いることもできる。該反応に用いられる有機ホウ素化合物(7)は、例えば、R²のヨウ素化合物(R²-I)またはブromo化合物(R²-Br)とブチ

ルリチウムなどのアルキルリチウムとを反応させた後、ホウ酸エステルと反応させることによりボロン酸エステル誘導体を合成することができる。また、前述の反応で得られたボロン酸エステル誘導体を、必要に応じて加水分解することによりボロン酸誘導体を合成することができる。さらに、Molander et al. Acc. Chem. Res., 2007, 40, 275などの総説

5

に記載された公知の方法に従い、前記ボロン酸エステルをフッ化水素カリウム等でフッ素化することにより、トリフルオロボレート塩 $\text{BF}_3^- \text{K}^+$ を得ることもできる。

該反応に用いられる触媒としては、酢酸パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)、パラジウム(II)アセテート/トリスシクロヘキシルホスフィン、ビス(ジフェニルホスファンフェロセニル)パラジウム(II)ジクロリド、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン(1,4-ナフトキノ)パラジウムダイマー、アリル(クロロ)(1,3-ジメチル-1,3-ジヒドロ-2H-イミダゾール-2-イリデン)パラジウムまたはパラジウム(II)アセテート/ジシクロヘキシル(2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル-2-イル)ホスフィン、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム等が挙げられる。

10

15

該反応に用いられる塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジイソプロピルエチルアミン、ルチジン、コリジン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン等の有機塩基、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属ハロゲン化物、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、リン酸三カリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシドのアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。

20

25

30

該反応には化合物(6)1モルに対して、化合物(7)が通常1~10モルの割合、塩基が通常1~10モルの割合、触媒が通常0.0001~1モルの割合で用いられる。

35

該反応の反応温度は通常0~150℃の範囲である。該反応の反応時間は通常0.1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、本テトラゾリノン化合物を単離することができる。単離されたテトラゾリノン化合物は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

40

[0012]

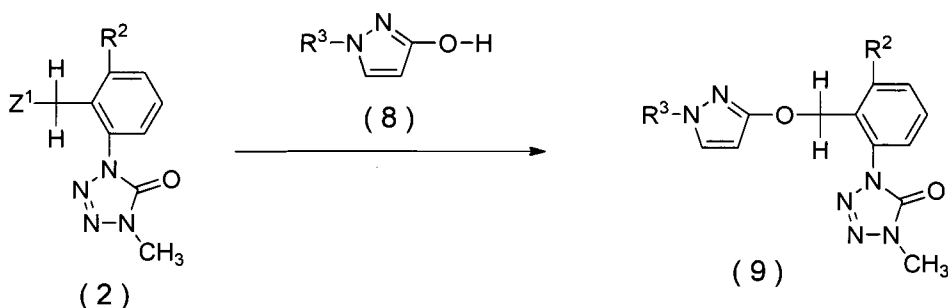
次に本テトラゾリノン化合物の合成中間体化合物の合成方法について詳細に記載する。

(参考合成法A)

45

式(9)で示される化合物(以下、化合物(9)と記す。)は、化合物(2)と式(8)で示される化合物(以下、化合物(8)と記す。)とを塩基の存在下

で反応させることにより製造することができる。



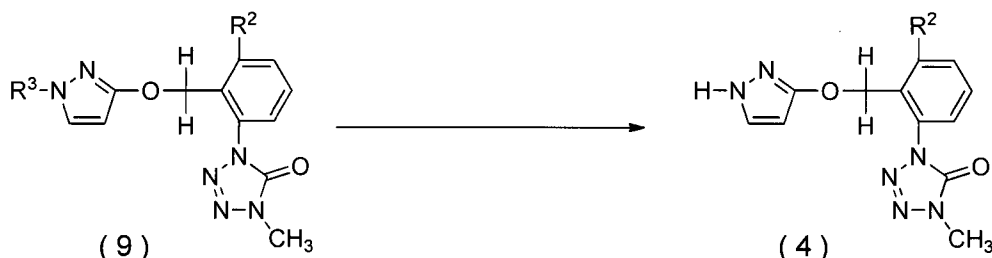
[式中、 R^2 および Z^1 は前記と同じ意味を表し、 R^3 はアセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジロキシカルボニル基およびtert-ブトキシカルボニル基等の保護基を表す。]

該反応は、前記合成法Aに準じて実施することができる。

[0013]

(参考合成法B)

式(4)で示される化合物は、化合物(9)を脱保護剤で処理することにより合成することができる。



[式中、 R^2 および R^3 は前記と同じ意味を表す。]

該反応は、通常、溶媒中で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メチルtert-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ペンタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、水およびこれらの混合物が挙げられる。

該反応に用いられる脱保護剤としては、塩基または酸を用いることができる。塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジイソプロピルエチルアミン、ルチジン、コリジン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、ピペリジン等の有機塩基、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-

ートキシドのアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。酸としては、トリフルオロ酢酸、塩酸、硫酸等が挙げられる。

該反応には化合物(9) 1モルに対して、脱保護剤が通常1~100モルの割合で用いられる。

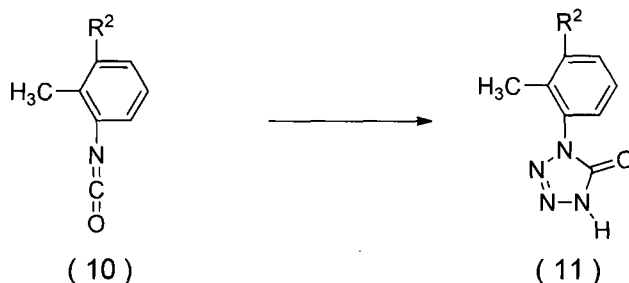
5 該反応の反応温度は通常-20~150℃の範囲である。該反応の反応時間は通常0.1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物(4)を単離することができる。さらに蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の操作で精製してもよい。

10 [0014]

(参考合成法C)

式(11)で示される化合物(以下、化合物(11)と記す。)は、式(10)で示される化合物(以下、化合物(10)と記す。)をアジド化剤と反応させることにより合成することができる。



15

[式中、R²は前記と同じ意味を表す。]

該反応は、通常溶媒中で行われる。

20 該反応に用いられる溶媒としては、例えば、n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ペンタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メチルtert-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の酸アミド類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類およびこれらの混合物が挙げられる。

30 該反応に用いられるアジド化剤としては例えばアジ化ナトリウム、アジ化バリウムまたはアジ化リチウム等の無機アジド類、アジ化トリメチルシリル、アジ化ジフェニルホスホリル等の有機アジド類が挙げられる。

該反応には化合物(10) 1モルに対して、アジド化剤が通常1~10モルの割合で用いられる。

35 該反応の反応温度は通常-20~150℃の範囲である。該反応の反応時間は通常0.1~24時間の範囲である。

該反応は、必要に応じて、塩化アルミニウムもしくは塩化亜鉛等のルイス酸を加えてもよく、これらの化合物は通常、化合物(10) 1モルに対して、0.05~5モルの割合で用いられる。

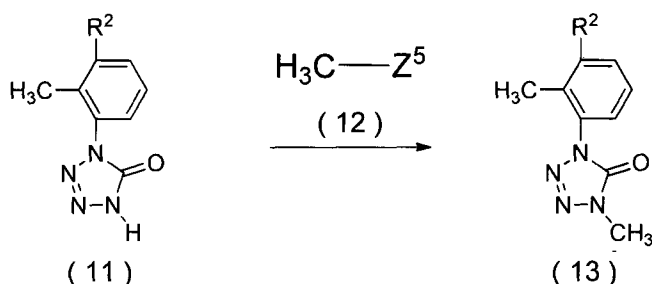
反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等

の後処理操作を行うことにより、化合物(11)を単離することができる。単離された化合物(11)は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

[0015]

5 (参考合成法D)

式(13)で示される化合物(以下、化合物(13)と記す。)は、化合物(11)と式(12)で示される化合物(以下、化合物(12)と記す。)とを塩基の存在下反応させることにより合成することができる。



10 [式中、R²は前記と同じ意味を表し、Z⁵は臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基およびp-トルエンスルホニルオキシ基等の脱離基を表す。]

該反応は、通常溶媒中で行われる。

15 該反応に用いられる溶媒としては、例えば、n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ペンタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メチルtert-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン

20 化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の酸アミド類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、水およびこれらの混合物が挙げられる。

25 該反応に用いられる化合物(12)は、通常市販のものを用いることができる。具体的には、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル類、硫酸ジメチル等の硫酸ジアルキル類、p-トルエンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸メチル等のアルキルまたはアリール硫酸エステル類等を挙げることができる。

30 該反応に用いられる塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジイソプロピルエチルアミン、ルチジン、コリジン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン等の有機塩基、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナ

35 トリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属ハロゲン化物、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素

化カリウム等のアルカリ金属水素化物、ナトリウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシドのアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。

該反応には化合物 (11) 1モルに対して、化合物 (12) が通常 1~10モルの割合、塩基が通常 0.5~10モルの割合で用いられる。

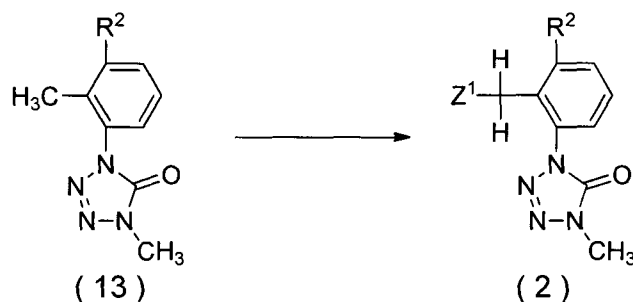
5 該反応の反応温度は通常 -20~150℃の範囲である。該反応の反応時間は通常 0.1~24時間の範囲である。

10 反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物 (13) を単離することができる。単離された化合物 (13) は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

[0016]

(参考合成法E)

化合物 (2) は、化合物 (13) をハロゲン化剤とを反応させることにより合成することができる。



15

[式中、R²およびZ¹は前記と同じ意味を表す。]

該反応は、通常溶媒中で行われる。

20 該反応に用いられる溶媒としては、例えば、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ペンタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メチル *tert*-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、 α, α, α -トリフルオロトルエン、 α, α, α -トリクロロトルエン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類およびこれらの混合物が挙げられる。

30 該反応に用いることができるハロゲン化剤としては、塩素化剤、臭素化剤もしくはヨウ素化剤、例えば塩素、臭素、ヨウ素、塩化スルフリル、*N*-クロロスクシンイミド、*N*-ブロモスクシンイミド、1,3-ジブromo-5,5-ジメチルヒダントイン、ヨードスクシンイミド、次亜塩素酸 *tert*-ブチル、*N*-クロログルタルイミド、*N*-ブロモグルタルイミド、*N*-クロロ-*N*-シクロヘキシル-ベンゼンスルホンイミド、*N*-ブロモフタルイミド等を挙げることができる。

35

該反応にはラジカル開始剤を用いることも出来る。

該反応に用いられるラジカル開始剤としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、ジ

アシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシジカルボネート、*tert*-アルキルペルオキシエステル、モノペルオキシカルボネート、ジ(*tert*-アルキルペルオキシ)ケタールおよびケトンペルオキシド等を挙げることができる。

5 該反応には化合物(13) 1モルに対して、ハロゲン化剤が通常1~10モルの割合、ラジカル開始剤は通常0.01~1モルの割合で用いられる。

該反応の反応温度は通常-20~150℃の範囲である。該反応の反応時間は通常0.1~24時間の範囲である。

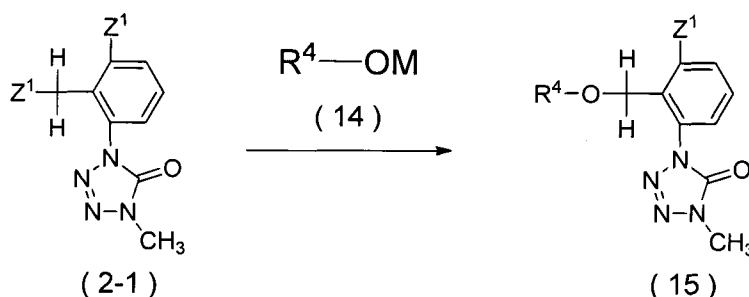
反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物(2-1)を単離することができる。

10 単離された化合物(2-1)は、クロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

[0017]

(参考合成法F)

15 式(15)で示される化合物(以下、化合物(15)と記す。)は、化合物(2)のうち、 R^2 が Z^1 である式(2-1)で示される化合物(以下、化合物(2-1)と記す。)と、式(14)で示される化合物(以下、化合物(14)と記す。)とを反応させることにより製造することができる。



20 [式中、 Z^1 は前記と同じ意味を表し、 R^4 はC1-C12アルキル基またはフェニル基を表し、Mはナトリウム、カリウム、またはリチウムを表す。]

該反応は、通常溶媒中で行われる。

25 該反応に用いられる溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メチル*tert*-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ペンタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、*N*,*N*-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、*N*-メチルピロリドン等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類およびこれらの混合物が挙げられる。

35 化合物(14)としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム*n*-プロポキシド、ナトリウム*n*-ブトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウム*sec*-ブトキシド、ナトリウム*tert*-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム*n*-プロポキシド、カリウム*n*-ブトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウム*sec*-ブトキシド、カリウム*tert*-ブトキシド、ナトリウムフェノキシド等が挙げら

れる。

該反応には化合物(2-2) 1モルに対して、化合物(14)が通常1~10モルの割合で用いられる。

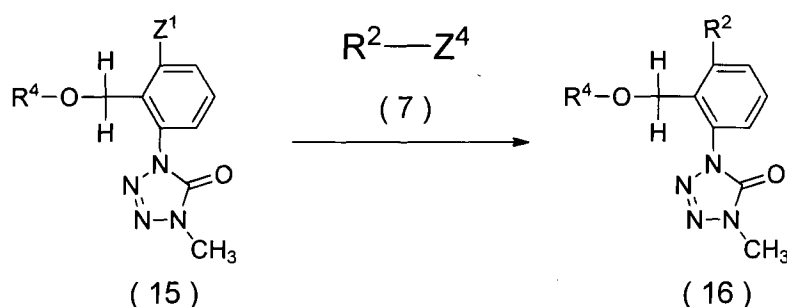
該反応の反応温度は通常-20~150℃の範囲である。該反応の反応時間は通常0.1~24時間の範囲である。

反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物(15)を単離することができる。さらに蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の操作で精製してもよい。

[0018]

10 (参考合成法G)

式(16)で示される化合物(以下、化合物(16)と記す。)は、化合物(15)と化合物(7)とを塩基の存在下で反応させることにより製造することができる。



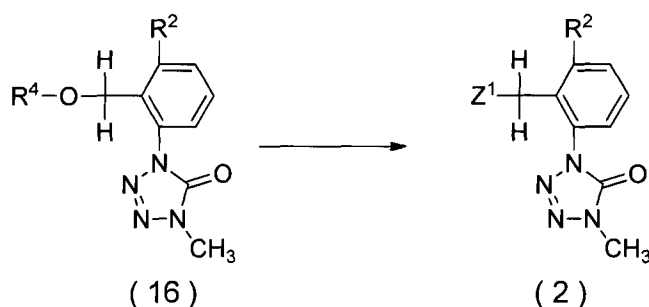
15 [式中、R²、R⁴、Z⁴およびZ¹は前記と同じ意味を表す。]

該反応は、前記合成法Cに準じて実施することができる。

[0019]

(参考合成法I)

20 化合物(2)は、化合物(16)とハロゲン化剤とを反応させることにより製造することもできる。



[式中、R²、R⁴およびZ¹は前記と同じ意味を表す。]

該反応は、通常溶媒中で行われる。

25 該反応に用いられる溶媒としては、例えば、n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ペンタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸類、水およびこれらの混合物が挙げられる。

30 該反応に用いられるハロゲン化剤としては、例えば、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸が挙げられる。

該反応には化合物（16）1モルに対して、ハロゲン化剤が通常1モル以上の割合で用いられる。

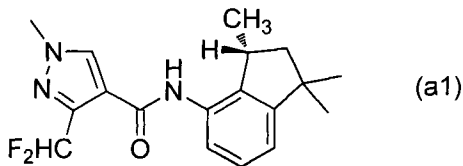
該反応の反応温度は通常-20～150℃の範囲である。該反応の反応時間は通常0.1～24時間の範囲である。

- 5 反応終了後は、反応混合物を有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、化合物（2-1）を単離することができる。さらに蒸留、クロマトグラフィー、再結晶等の操作で精製してもよい。

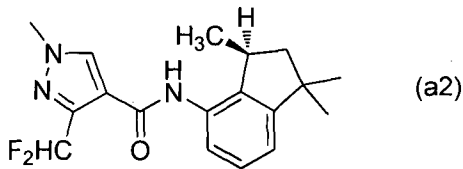
[0020]

- 10 本カルボキサミド化合物は、いずれも公知の化合物であり、例えば「THE PESTICIDE MANUAL - 16th EDITION (BCPC刊) ISBN 9781901396867」、国際公開第2011/162397号、国際公開第2006/016708、または国際公開第2007/072999号に記載されている。これらの化合物は市販の製剤から得るか、公知の方法により合成することができる。

- 15 本発明におけるN-(1,1,3-トリメチルインダネン-4-イル)-1-メチル-3-ジフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アミドの態様として、式(a1)



で表される化合物および/または式(a2)



- 20 で表される化合物があげられる。

[0021]

以下、本カルボキサミド化合物を[表1]に示す。

[0022]

[表1]

化合物	本カルボキサミド化合物
化合物 I	ビキサフェン
化合物 I I	ベンゾビンジフルピル
化合物 I I I	フルキサピロキサド
化合物 I V	ボスカリド
化合物 V	式 (a 1) で表される化合物
化合物 V I	式 (b) で表される化合物
化合物 V I I	イソフェタミドまたは、 N- [1, 1-ジメチル-2- (4-イソプロポキシ- トリル)-2-オキソエチ ル]-3-メチルチオフェン -2-カルボキサミド
化合物 V I I I	イソピラザム
化合物 I X	ペンチオピラド
化合物 X	フルオピラム
化合物 X I	セダキサソ
化合物 X I I	ペンフルフェン
化合物 X I I I	フルトラニル
化合物 X I V	メプロニル
化合物 X V	カルボキシソ
化合物 X V I	チフルザミド
化合物 X V I I	フラメトピル
化合物 X V I I I	式 (a 2) で表される化合物

[0023]

- 5 本発明組成物における、本テトラゾリノン化合物と本カルボキサミド化合物との重量比は、例えば、本テトラゾリノン化合物/本カルボキサミド化合物 = 0.01/1~500/1、0.1/1~10/1及び0.1/1~3/1が挙げられ、中でも0.3/1~3/1が好ましい。

[0024]

- 10 本発明組成物は、本テトラゾリノン化合物と本カルボキサミド化合物との混合物そのものでもよいが、本発明組成物は、通常、本テトラゾリノン化合物、本カルボキサミド化合物及び不活性担体を混合し、必要に応じて界面活性剤やその他の製剤用補助剤を添加したものである。
- 本発明組成物は、油剤、乳剤、フロアブル剤、水和剤、顆粒水和剤、粉剤、粒剤等に製剤化されていてもよい。かかる製剤は、そのまま又はその他の不活性成分を添加して植物病害防除剤として使用することができる。
- 15 本発明組成物には、本テトラゾリノン化合物及び本カルボキサミド化合物が合計で、通常0.1~99重量%、好ましくは0.2~90重量%、より好ましくは1~80重量%含有される。

[0025]

- 20 製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば、粘土類（例えば、カオ

リン、珪藻土、合成含水酸化珪素、フバサミクレー、ベントナイト、酸性白土)、タルク類、その他の無機鉱物(例えば、セリサイト、石英粉末、硫黄粉末、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ)等の微粉末あるいは粒状物が挙げられ、液体担体としては、例えば、水、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン)、芳香族炭化水素類(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン)、脂肪族炭化水素類(例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサノン、灯油)、エステル類(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル)、ニトリル類(例えば、アセトニトリル、イソブチロニトリル)、エーテル類(例えば、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル)、酸アミド類(例えば、DMF、ジメチルアセトアミド)、ハロゲン化炭化水素類(例えば、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素)が挙げられる。

[0026]

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルアリアルエーテル類及びそのポリオキシエチレン化物、ポリオキシエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類、糖アルコール誘導体が挙げられる。

[0027]

その他の製剤用補助剤としては、例えば固着剤、分散剤、安定剤があげられ、具体的にはカゼイン、ゼラチン、多糖類(例えば、デンプン、アラビヤガム、セルロース誘導体、アルギン酸)、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子(例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類)、PAP(酸性りん酸イソプロピル)、BHT(2,6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(2-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノールと3-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノールとの混合物)、植物油、鉱物油、脂肪酸またはそのエステル等が挙げられる。

[0028]

本発明組成物はまた、本テトラゾリノン化合物と本カルボキサミド化合物とを各々前記した方法により製剤化した上で、必要に応じて水で希釈して、本テトラゾリノン化合物を含有する製剤及び本カルボキサミド化合物を含有する製剤、あるいはそれらの希釈液を混合することにより調製することもできる。

[0029]

本発明組成物は、植物病害から植物を保護するために用いることができる。

[0030]

本発明の防除方法は、本発明組成物を植物又は植物を栽培する土壤に処理するか、本テトラゾリノン化合物と本カルボキサミド化合物とを別々に植物又は植物を栽培する土壤に処理することにより、植物病害を防除することができる

[0031]

本発明組成物を施用する方法としては、実質的に本発明組成物が施用され得る形態であればその方法は特に限定されないが、例えば茎葉散布等の植物体への処理、土壌処理等の植物の栽培地への処理、種子消毒等の種子への処理が挙げられる。

[0032]

本発明組成物の施用量は、気象条件、製剤形態、施用時期、施用方法、施用場所、対象病害、対象作物等によっても異なるが、1000m²あたり、通常1~500g、好ましくは2~200gである。乳剤、水和剤、懸濁剤等は通

常水で希釈して施用されるが、その場合の希釈後の本発明組成物濃度は、通常 0.0005～2重量%、好ましくは0.005～1重量%であり、粉剤、粒剤等は通常希釈することなくそのまま施用される。種子への処理においては、種子1Kgに対しての本発明組成物量は、通常0.001～100g、好ましくは0.01～50gの範囲で施用される。

[0033]

本発明における植物病害の生息場所としては、水田、畑、茶園、果樹園、非農耕地、家屋、育苗トレイや育苗箱、育苗培土及び育苗マット等が挙げられる。

[0034]

本発明組成物は、畑、水田、芝生、果樹園等の農耕地における植物病害の防除剤として使用することができる。本発明組成物は、以下に挙げられる「植物」等を栽培する農耕地等において、当該農耕地の病害を防除することができる。

[0035]

農作物；トウモロコシ、イネ、コムギ、オオムギ、ライムギ、エンバク、ソルガム、ワタ、ダイズ、ピーナッツ、ソバ、テンサイ、ナタネ、ヒマワリ、サトウキビ、タバコ等、野菜；ナス科野菜（ナス、トマト、ピーマン、トウガラシ、ジャガイモ等）、ウリ科野菜（キュウリ、カボチャ、ズッキーニ、スイカ、メロン等）、アブラナ科野菜（ダイコン、カブ、セイヨウワサビ、コールラビ、ハクサイ、キャベツ、カラシナ、ブロッコリー、カリフラワー等）、キク科野菜（ゴボウ、シュンギク、アーティチョーク、レタス等）、ユリ科野菜（ネギ、タマネギ、ニンニク、アスパラガス）、セリ科野菜（ニンジン、パセリ、セロリ、アメリカボウフウ等）、アカザ科野菜（ハウレンソウ、フダンソウ等）、シソ科野菜（シソ、ミント、バジル等）、イチゴ、サツマイモ、ヤマノイモ、サトイモ等、

花卉、

観葉植物、

果樹；仁果類（リンゴ、セイヨウナシ、ニホンナシ、カリン、マルメロ等）、核果類（モモ、スモモ、ネクタリン、ウメ、オウトウ、アンズ、プルーン等）、カンキツ類（ウンシュウミカン、オレンジ、レモン、ライム、グレープフルーツ等）、堅果類（クリ、クルミ、ハシバミ、アーモンド、ピスタチオ、カシューナッツ、マカダミアナッツ等）、液果類（ブルーベリー、クランベリー、ブラックベリー、ラズベリー等）、ブドウ、カキ、オリーブ、ビワ、バナナ、コーヒー、ナツメヤシ、ココヤシ等、

果樹以外の樹；チャ、クワ、花木、街路樹（トネリコ、カバノキ、ハナミズキ、ユーカリ、イチヨウ、ライラック、カエデ、カシ、ポプラ、ハナズオウ、フウ、プラタナス、ケヤキ、クロベ、モミノキ、ツガ、ネズ、マツ、トウヒ、イチイ）等。

[0036]

上記「植物」には遺伝子組換え作物も含まれる。

[0037]

本発明組成物により防除することができる植物病害としては、例えば糸状菌等の植物病原菌が挙げられ、より詳しくは以下のものを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

[0038]

イネの病害：いもち病 (*Magnaporthe oryzae*)、ごま葉枯

病 (*Cochliobolus miyabeanus*)、紋枯病 (*Rhizoctonia solani*)、馬鹿苗病 (*Gibberella fujikuroi*)。

5 コムギの病害：うどんこ病 (*Erysiphe graminis*)、赤かび病 (*Fusarium graminearum*, *F. avenaceum*, *F. culmorum*, *Microdochium nivale*)、さび病 (*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*)、紅色雪腐病 (*Micronectriella nivale*)、雪腐小粒菌核病 (*Typhula* sp.)、裸黒穂病 (*Ustilago tritici*)、なまぐさ黒穂病 (*Tilletia caries*)、眼紋病 (*Pseudocercospora herpotrichoides*)、葉枯病 (*Mycosphaerella graminicola*)、ふ枯病 (*Stagonospora nodorum*)、黄斑病 (*Pyrenophora tritici-repentis*)。

10 オオムギの病害：うどんこ病 (*Erysiphe graminis*)、赤かび病 (*Fusarium graminearum*, *F. avenaceum*, *F. culmorum*, *Microdochium nivale*)、さび病 (*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. hordei*)、裸黒穂病 (*Ustilago nuda*)、雲形病 (*Rhynchosporium secalis*)、網斑病 (*Pyrenophora teres*)、斑点病 (*Cochliobolus sativus*)、斑葉病 (*Pyrenophora graminea*)、リゾクトニア属菌による苗立枯れ病 (*Rhizoctonia solani*)。

15 トウモロコシの病害：黒穂病 (*Ustilago maydis*)、ごま葉枯病 (*Cochliobolus heterostrophus*)、ひょう紋病 (*Gloeocercospora sorghi*)、南方さび病 (*Puccinia polysora*)、グレイリーフスポット病 (*Cercospora zeae-maydis*)、リゾクトニア属菌による苗立枯れ病 (*Rhizoctonia solani*)。

20 [0039]

カンキツ類の病害：黒点病 (*Diaporthe citri*)、そうか病 (*Elsinoe fawcetti*)、果実腐敗病 (*Penicillium digitatum*, *P. italicum*)、フィトフトラ病 (*Phytophthora parasitica*, *Phytophthora citrophthora*)。

25 リンゴの病害：モニリア病 (*Monilinia mali*)、腐らん病 (*Valsa ceratosperma*)、うどんこ病 (*Podosphaera leucotricha*)、斑点落葉病 (*Alternaria alternata apple pathotype*)、黒星病 (*Venturia inaequalis*)、炭そ病 (*Colletotrichum acutatum*)、疫病 (*Phytophthora cactorum*)。

30 ナシの病害：黒星病 (*Venturia nashicola*, *V. pirina*)、黒斑病 (*Alternaria alternata Japanese pear pathotype*)、赤星病 (*Gymnosporangium haraeaeum*)、疫病 (*Phytophthora cactorum*)；

モモの病害：灰星病 (*Monilinia fructicola*)、黒星病 (*Cladosporium carpophilum*)、フオモプシス腐敗病 (*Phomopsis* sp.)。

5 ブドウの病害：黒とう病 (*Elsinoe ampelina*)、晩腐病 (*Glomerella cingulata*)、うどんこ病 (*Uncinula necator*)、さび病 (*Phakopsora ampelopsidis*)、ブラックロット病 (*Guignardia bidwellii*)、べと病 (*Plasmopara viticola*)。

10 カキの病害：炭そ病 (*Gloeosporium kaki*)、落葉病 (*Cercospora kaki*, *Mycosphaerella nawae*)。

ウリ類の病害：炭そ病 (*Colletotrichum lagenarium*)、うどんこ病 (*Sphaerotheca fuliginea*)、つる枯病 (*Mycosphaerella melonis*)、つる割病 (*Fusarium oxysporum*)、べと病 (*Pseudoperonospora cubensis*)、疫病 (*Phytophthora* sp.)、苗立枯病 (*Pythium* sp.)；

15 トマトの病害：輪紋病 (*Alternaria solani*)、葉かび病 (*Cladosporium fulvum*)、疫病 (*Phytophthora infestans*)。

20 ナスの病害：褐紋病 (*Phomopsis vexans*)、うどんこ病 (*Erysiphe cichoracearum*)。

アブラナ科野菜の病害：黒斑病 (*Alternaria japonica*)、白斑病 (*Cercospora brassicae*)、根こぶ病 (*Plasmodiophora brassicae*)、べと病 (*Peronospora parasitica*)。

25 ネギの病害：さび病 (*Puccinia allii*)、べと病 (*Peronospora destructor*)。

[0040]

30 ダイズの病害：紫斑病 (*Cercospora kikuchii*)、黒とう病 (*Elsinoe glycines*)、黒点病 (*Diaporthe phaseolorum* var. *sojae*)、褐紋病 (*Septoria glycines*)、斑点病 (*Cercospora sojae*)、さび病 (*Phakopsora pachyrhizi*)、茎疫病 (*Phytophthora sojae*)、リゾクトニア属菌による苗立枯れ病 (*Rhizoctonia solani*) 褐色輪紋病 (*Corynespora casicola*)、菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*)。

35 インゲンの病害：炭そ病 (*Colletotrichum lindemuthianum*)。

40 ラッカセイの病害：黒渋病 (*Cercospora personata*)、褐斑病 (*Cercospora arachidicola*)、白絹病 (*Sclerotium rolfsii*)。

エンドウの病害：うどんこ病 (*Erysiphe pisi*)。

45 ジャガイモの病害：夏疫病 (*Alternaria solani*)、疫病 (*Phytophthora infestans*)、緋色腐敗病 (*Phytophthora erythroseptica*)、粉状そうか病 (*Spongospora subterranean* f. sp. *subterranean*)。

a)。

イチゴの病害：うどんこ病 (*Sphaerotheca humuli*)、炭そ病 (*Glomerella cingulata*)。

5 チャの病害：網もち病 (*Exobasidium reticulatum*)、白星病 (*Elsinoe leucospila*)、輪斑病 (*Pestalot iopsis* sp.)、炭そ病 (*Colletotrichum theae-sinensis*)。

10 タバコの病害：赤星病 (*Alternaria longipes*)、うどんこ病 (*Erysiphe cichoracearum*)、炭そ病 (*Colletotrichum tabacum*)、べと病 (*Peronospora tabacina*)、疫病 (*Phytophthora nicotianae*)。

ナタネの病害：菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*)、リゾクトニア属菌による苗立枯れ病 (*Rhizoctonia solani*)。

15 ワタの病害：リゾクトニア属菌による苗立枯れ病 (*Rhizoctonia solani*)。

20 テンサイの病害：褐斑病 (*Cercospora beticola*)、葉腐病 (*Thanatephorus cucumeris*)、根腐病 (*Thanatephorus cucumeris*)、黒根病 (*Aphanomyces ochlioides*)。

バラの病害：黒星病 (*Diplocarpon rosae*)、うどんこ病 (*Sphaerotheca pannosa*)、べと病 (*Peronospora sparsa*)。

25 キクおよびキク科野菜の病害：べと病 (*Bremia lactucae*)、褐斑病 (*Septoria chrysanthemi-indici*)、白さび病 (*Puccinia horiana*)。

30 種々の作物の病害：ピシウム属菌によって引き起こされる病害 (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium debarianum*, *Pythium graminicola*, *Pythium irregulare*, *Pythium ultimum*)、灰色かび病 (*Botrytis cinerea*)、菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*)。

ダイコンの病害：黒斑病 (*Alternaria brassicicola*)。

35 シバの病害：ダラスポット病 (*Sclerotinia homeocarpa*)、ブラウンパッチ病およびラージパッチ病 (*Rhizoctonia solani*)。

バナナの病害：シガトカ病 (*Mycosphaerella fijien sis*, *Mycosphaerella musicola*)。

40 ヒマワリの病害：べと病 (*Plasmopara halstedii*)。Aspergillus属、Penicillium属、Fusarium属、Gibberella属、Tricoderma属、Thielaviopsis属、Rhizopus属、Mucor属、Corticium属、Phoma属、Rhizoctonia属、およびDiplodia属菌等によって引き起こされる、各種作物の種子病害または生育初期の病害。

45 Polymixa属またはOlpidium属等によって媒介される各種作

物のウイルス病。

[実施例]

[0041]

次に、本テトラゾリノン化合物の合成法と、本発明組成物の製剤例、試験例
5 等の実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定
されるものではない。

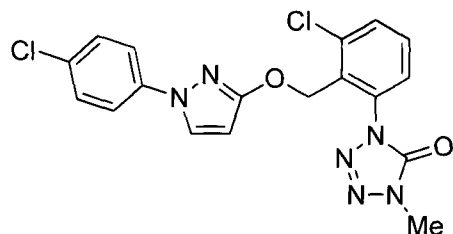
まず、本テトラゾリノン化合物の合成例を示す。

[0042]

合成例 1

10 参考合成例 3 に記載の 1-(2-ブロモメチル-3-クロロフェニル)-4-
-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 1.21 g、1-(4-
クロロフェニル)-1H-ピラゾール-3-オール 0.78 g、炭酸カリウム
0.66 g およびアセトニトリル 30 mL の混合物を加熱還流下 4 時間攪拌し
15 た。放冷した反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水お
よび飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮し
た。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-
20 {[1-(4-クロロフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル]オキシメチル}
-3-クロロフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-
オン (以下、本テトラゾリノン化合物 1 と記す。) 0.61 g を得た。

本テトラゾリノン化合物 1



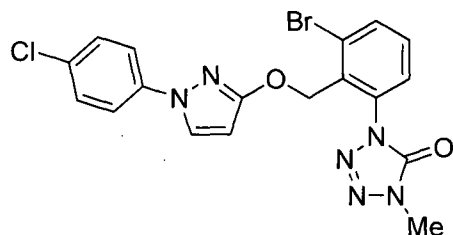
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.64 (1H, d, J = 2.7 Hz), 7.62-7.60 (1H, m), 7.53-7.49
(2H, m), 7.45 (1H, t, J = 8.0 Hz), 7.39-7.35 (3H, m), 5.80 (1H, d, J = 2.7
25 Hz), 5.54 (2H, s), 3.61 (3H, s).

[0043]

合成例 2

30 参考合成例 6 に記載の 1-(2-ブロモメチル-3-ブロモフェニル)-4-
-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 18.5 g、1-(4-
クロロフェニル)-1H-ピラゾール-3-オール 10.4 g、炭酸カリウム
8.8 g およびアセトニトリル 400 mL の混合物を加熱還流下 4 時間攪拌し
た。放冷した反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水お
よび飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮し
た。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-
35 {[1-(4-クロロフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル]オキシメチル}
-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-
オン (以下、本テトラゾリノン化合物 2 と記す。) 24.6 g を得た。

本テトラゾリノン化合物 2



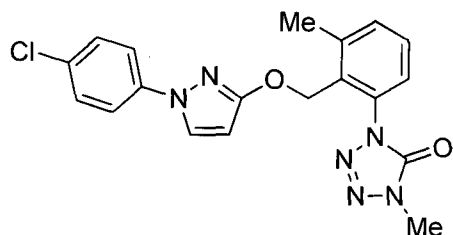
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.81-7.79 (1H, m), 7.65 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 7.54-7.50 (2H, m), 7.42-7.35 (4H, m), 5.81 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 5.53 (2H, s), 3.60 (3H, s).

5 [0 0 4 4]

合成例 3

合成例 2 に記載の本テトラゾリノン化合物 2 を 0.92 g、メチルボロン酸 0.18 g、リン酸三カリウム 1.27 g、水 0.11 mL、[1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (II) ジクロリド ジクロロメタン付加物 0.16 g およびジオキサン 7 mL の混合物を加熱還流下 1.5 時間攪拌した。冷却後、反応液に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-{{1-(4-クロロフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル}オキシメチル}-3-メチルフェニル)-4-メチル-1, 4-ジヒドロテトラゾール-5-オン (以下、本テトラゾリノン化合物 3 と記す。) 0.27 g を得た。

本テトラゾリノン化合物 3



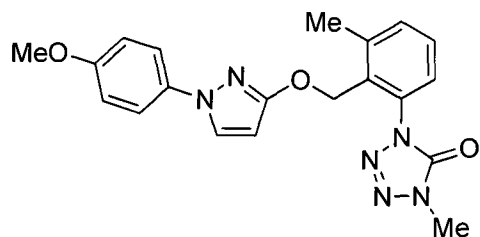
20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.64 (1H, d, $J = 2.7$ Hz), 7.52-7.49 (2H, m), 7.42-7.35 (4H, m), 7.27-7.24 (1H, m), 5.82 (1H, d, $J = 2.7$ Hz), 5.33 (2H, s), 3.63 (3H, s), 2.56 (3H, s).

[0 0 4 5]

合成例 4

25 参考合成例 1 2 に記載の 1-(2-ブromoメチル-3-メチルフェニル)-4-メチル-1, 4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 0.30 g、1-(4-メトキシフェニル)-1H-ピラゾール-3-オール 0.21 g、炭酸カリウム 0.19 g およびアセトニトリル 10 mL の混合物を加熱還流下 2 時間攪拌した。放冷した反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-{{1-(4-メトキシフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル}オキシメチル}-3-メチルフェニル)-4-メチル-1, 4-ジヒドロテトラゾール-5-オン (以下、本テトラゾリノン化合物 4 と記す。) 0.28 g を得た。

35 本テトラゾリノン化合物 4



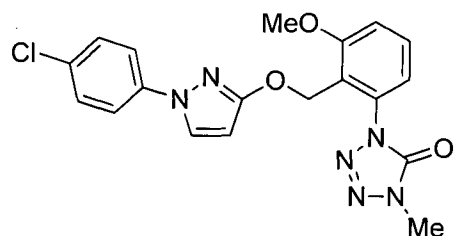
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.57 (1H, d, J = 2.7 Hz), 7.49-7.44 (2H, m), 7.39-7.36 (2H, m), 7.27-7.23 (1H, m), 6.96-6.91 (2H, m), 5.77 (1H, d, J = 2.7 Hz), 5.32 (2H, s), 3.83 (3H, s), 3.61 (3H, s), 2.56 (3H, s).

5 [0046]

合成例 5

参考合成例 9 に記載の 1-(2-ブロモメチル-3-メトキシフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 1.20 g、1-(4-クロロフェニル)-1H-ピラゾール-3-オール 0.78 g、炭酸カリウム 0.66 g およびアセトニトリル 30 mL の混合物を加熱還流下 4 時間攪拌した。放冷した反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-
10 { [1-(4-クロロフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル] オキシメチル } -3-メトキシフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン (以下、本テトラゾリノン化合物 5 と記す。) 0.97 g を得た。

本テトラゾリノン化合物 5



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.63 (1H, d, J = 2.7 Hz), 7.53-7.49 (2H, m), 7.46 (1H, dd, J = 8.5, 8.0 Hz), 7.38-7.34 (2H, m), 7.08 (1H, d, J = 8.5 Hz), 7.04 (1H, d, J = 8.0 Hz), 5.80 (1H, d, J = 2.7 Hz), 5.43 (2H, s), 3.92 (3H, s), 3.57 (3H, s).

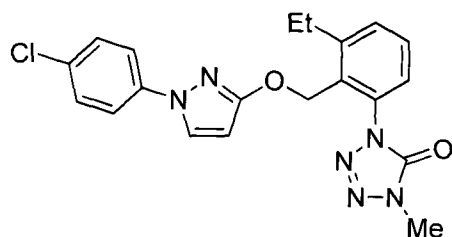
20 [0047]

合成例 6

合成例 2 に記載の本テトラゾリノン化合物 2 を 0.92 g、エチルボロン酸 0.22 g、リン酸三カリウム 1.27 g、水 0.11 mL、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドジクロロメタン付加物 0.16 g およびジオキサン 15 mL の混合物を加熱還流下 2 時間攪拌した。冷却後、反応液に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、
25 1-(2-{ [1-(4-クロロフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル] オキシメチル } -3-エチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン (以下、本テトラゾリノン化合物 6 と記す。) 0.24 g を得た。

35

本テトラゾリノン化合物 6



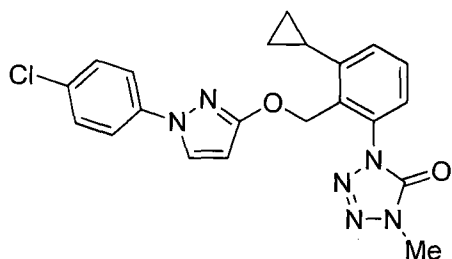
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 7.65 (1H, d, J = 2.7 Hz), 7.53-7.49 (2H, m), 7.47-7.42 (2H, m), 7.39-7.35 (2H, m), 7.27-7.24 (1H, m), 5.81 (1H, d, J = 2.7 Hz), 5.34 (2H, s), 3.61 (3H, s), 2.90 (2H, q, J = 7.6 Hz), 1.30 (3H, t, J = 7.6 Hz).

[0048]

合成例 7

合成例 2 に記載の本テトラゾリノン化合物 2 を 0.92 g、シクロプロピル
 ボロン酸 0.26 g、リン酸三カリウム 1.27 g、水 0.11 mL、[1, 1'-
 ービス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (II) ジクロリド
 ジクロロメタン付加物 0.16 g およびジオキサン 7 mL の混合物を加熱還流
 下 1.5 時間攪拌した。冷却後、反応液に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。
 有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、
 減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付
 し、1-(2-{[1-(4-クロロフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル]オキシメチル}-
 3-シクロプロピルフェニル)-4-メチル-1, 4-ジヒドロテトラゾール-5-オン (以下、本テトラゾリノン化合物 7 と記す。) 0.
 35 g を得た。

本テトラゾリノン化合物 7



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 7.63 (1H, d, J = 2.7 Hz), 7.51-7.46 (2H, m), 7.41-7.37 (1H, m), 7.36-7.32 (2H, m), 7.24-7.21 (2H, m), 5.80 (1H, d, J = 2.7 Hz), 5.53 (2H, s), 3.58 (3H, s), 2.26-2.19 (1H, m), 1.03-0.99 (2H, m), 0.78-0.74 (2H, m).

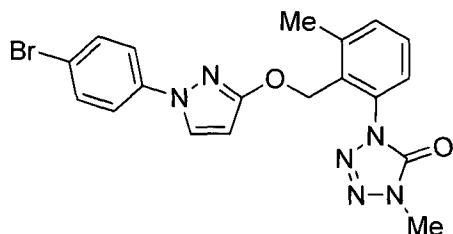
[0049]

合成例 8

参考合成例 12 に記載の 1-(2-ブロモメチル-3-メチルフェニル)-
 4-メチル-1, 4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 0.30 g、1-(4-
 ーブロモフェニル)-1H-ピラゾール-3-オール 0.27 g、炭酸カリウ
 ム 0.19 g およびアセトニトリル 10 mL の混合物を加熱還流下 4 時間攪拌
 した。放冷した反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水
 および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮
 した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-
 ー{[1-(4-ブロモフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル]オキシメチ
 ル}-3-メチルフェニル)-4-メチル-1, 4-ジヒドロテトラゾール-

5-オン（以下、本テトラゾリノン化合物 8 と記す。） 0.37 g を得た。

本テトラゾリノン化合物 8



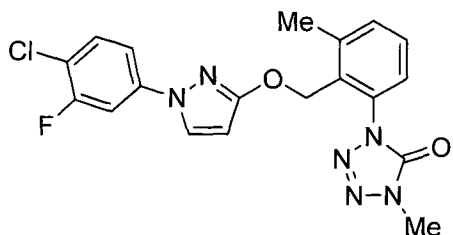
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.64 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 7.53-7.49 (2H, m), 7.45-7.37 (4H, m), 7.27-7.24 (1H, m), 5.82 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 5.33 (2H, s), 3.62 (3H, s), 2.55 (3H, s).

[0050]

合成例 9

参考合成例 14 に記載の 1-(2-{{[1H-ピラゾール-3-イル] オキシメチル}-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オンを 0.49 g、4-クロロ-3-フルオロフェニルボロン酸 0.33 g、酢酸銅 (II) 0.51 g、ピリジン 0.28 g、モレキュラーシーブ 4A 1.00 g およびアセトニトリル 10 mL の混合物を加熱還流下 48 時間攪拌した。放冷した反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-{{[1-(4-クロロ-3-フルオロフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル] オキシメチル}-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン（以下、本テトラゾリノン化合物 9 と記す。）を 0.12 g 得た。

本テトラゾリノン化合物 9



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.64 (1H, d, $J = 2.7$ Hz), 7.44-7.38 (4H, m), 7.28-7.23 (2H, m), 5.84 (1H, d, $J = 2.7$ Hz), 5.33 (2H, s), 3.65 (3H, s), 2.56 (3H, s).

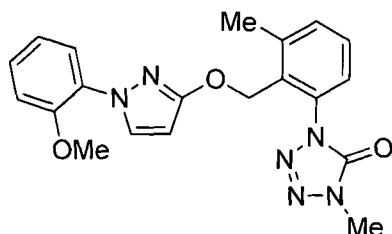
[0051]

合成例 10

参考合成例 12 に記載の 1-(2-ブロモメチル-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 0.30 g、1-(2-メトキシフェニル)-1H-ピラゾール-3-オール 0.20 g、炭酸カリウム 0.19 g およびアセトニトリル 10 mL の混合物を加熱還流下 4 時間攪拌した。放冷した反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-{{[1-(2-メトキシフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル] オキシメチル}-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール

5 -オン (以下、本テトラゾリノン化合物 10 と記す。) 0.23 g を得た。

本テトラゾリノン化合物 10

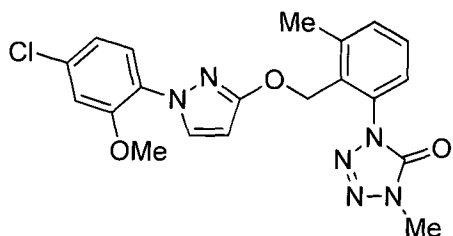


¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.89 (1H, d, J = 2.5 Hz), 7.70 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz), 7.41-7.37 (2H, m), 7.26-7.18 (2H, m), 7.06-6.99 (2H, m), 5.76 (1H, d, J = 2.5 Hz), 5.32 (2H, s), 3.88 (3H, s), 3.61 (3H, s), 2.55 (3H, s).
[0052]

合成例 11

参考合成例 14 に記載の 1-(2-{{[1H-ピラゾール-3-イル]オキシメチル}-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オンを 1.00 g、4-クロロ-2-メトキシフェニルボロン酸 0.78 g、酢酸銅 (II) 0.98 g、ピリジン 0.59 mL、モレキュラーシーブ 4A 1.50 g およびアセトニトリル 15 mL の混合物を加熱還流下 15 時間攪拌した。放冷した反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-{{[1-(4-クロロ-2-メトキシフェニル)-1H-ピラゾール-3-イル]オキシメチル}-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン (以下、本テトラゾリノン化合物 11 と記す。) を 0.15 g 得た。

本テトラゾリノン化合物 11



¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.87 (1H, d, J = 2.5 Hz), 7.65 (1H, d, J = 8.5 Hz), 7.42-7.37 (2H, m), 7.26-7.24 (1H, m), 7.03 (1H, dd, J = 8.5, 2.3 Hz), 6.99 (1H, d, J = 2.3 Hz), 5.77 (1H, d, J = 2.5 Hz), 5.30 (2H, s), 3.89 (3H, s), 3.63 (3H, s), 2.55 (3H, s).

[0053]

次に、上記の本テトラゾリノン化合物の合成中間体の合成について参考合成例を示す。

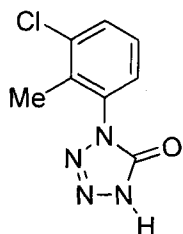
[0054]

参考合成例 1

無水塩化アルミニウム 21.9 g を氷冷下、N,N-ジメチルホルムアミド 250 mL に加え、15 分攪拌した。ここにアジ化ナトリウム 10.7 g を加え、15 分攪拌した後、1-クロロ-3-イソシアナト-2-メチルベンゼン 25.0 g を加え、80 °C で 5 時間加熱した。冷却後、反応液を、亜硝酸ナトリウム 35 g、水 2 L および氷 500 g の混合物中に攪拌しながら加えた。混合物を

10%塩酸で酸性とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮し、1-(2-メチル-3-クロロフェニル)-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 17.0 gを得た。

5 1-(2-メチル-3-クロロフェニル)-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン



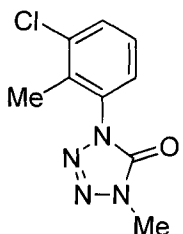
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.32 (3H, s), 7.28-7.36 (2H, m), 7.57 (1H, dd, $J = 6.8, 2.2$ Hz), 13.08 (1H, s).

10 [0055]

参考合成例 2

参考合成例 1に記載の 1-(2-メチル-3-クロロフェニル)-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 10.00 g および N,N-ジメチルホルムアミド 100 mL の混合物に、氷冷下、60%水素化ナトリウム 2.30 g を加えた。混合物を室温に昇温し、1時間攪拌した。反応混合物に氷冷下、ヨウ化メチル 3.2 mL を加えた。混合物を室温に昇温し、14時間攪拌した。反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を 10%塩酸、水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-メチル-3-クロロフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 1.56 g を得た。

20 1-(2-メチル-3-クロロフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン



25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.30 (3H, s), 3.73 (3H, s), 7.27 (1H, d, $J = 2.7$ Hz), 7.28 (1H, d, $J = 7.1$ Hz), 7.52 (1H, dd, $J = 2.7, 6.8$ Hz).

[0056]

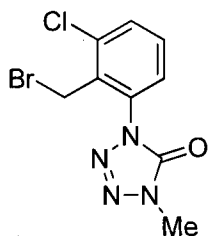
参考合成例 3

参考合成例 2に記載の 1-(2-メチル-3-クロロフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 1.56 g、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル) 0.34 g、N-ブロモスクシンイミド 1.42 g およびクロロベンゼン 30 mL の混合物を加熱還流下 5 時間攪拌した。冷却後、反応液に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-ブromoメチル-3-クロロフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテト

35 1-(2-ブromoメチル-3-クロロフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテト

ラゾール-5-オン 1.94 g を得た。

1-(2-ブロモメチル-3-クロロフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン



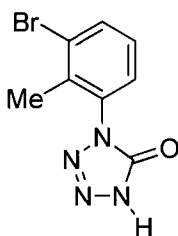
5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 3.76 (3H, s), 4.69 (2H, s), 7.35 (1H, dd, $J = 1.2, 8.1$ Hz), 7.43 (1H, t, $J = 8.1$ Hz), 7.58 (1H, dd, $J = 1.2, 8.1$ Hz).

[0057]

参考合成例 4

10 無水塩化アルミニウム 19.7 g を氷冷下、N,N-ジメチルホルムアミド 20 mL に加え、15分攪拌した。ここにアジ化ナトリウム 9.6 g を加え、15分攪拌した後、1-ブロモ-3-イソシアナト-2-メチルベンゼン 30.3 g を加え、80°C で5時間加熱した。冷却後、反応液を亜硝酸ナトリウム 33 g、水 2 L および氷 500 g の混合物中に攪拌しながら加えた。混合物を10%塩酸で酸性とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮し、1-(2-メチル-3-ブロモフェニル)-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 31.4 g を得た。

1-(2-メチル-3-ブロモフェニル)-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン



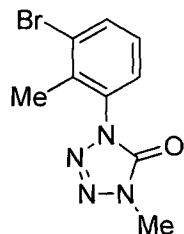
20 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ (ppm): 2.22 (3H, s), 7.34 (1H, t, $J = 7.2$ Hz), 7.49 (1H, dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz), 7.82 (1H, dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz), 14.72 (1H, s).

[0058]

参考合成例 5

25 参考合成例 4 に記載の 1-(2-メチル-3-ブロモフェニル)-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 31.40 g および N,N-ジメチルホルムアミド 250 mL の混合物に、氷冷下、60%水素化ナトリウム 5.90 g を加えた。混合物を室温に昇温し、1時間攪拌した。反応混合物に氷冷下、ヨウ化メチル 8.4 mL を加えた。混合物を室温に昇温し、14時間攪拌した。反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を10%塩酸、水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-メチル-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン) 8.47 g を得た。

35 1-(2-メチル-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン

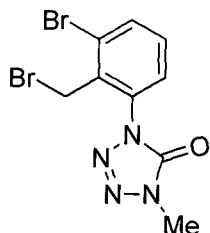


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.33 (3H, s), 3.73 (3H, s), 7.21 (1H, dt, $J = 0.5, 7.8$ Hz), 7.30 (1H, dd, $J = 1.0, 8.0$ Hz), 7.71 (1H, dd, $J = 1.2, 8.3$ Hz).
[0059]

5 参考合成例 6

参考合成例 5 に記載の 1-(2-メチル-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 8.47 g、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル) 1.54 g、N-ブロモスクシンイミド 6.44 g およびクロロベンゼン 125 mL の混合物を加熱還流下 5 時間攪拌した。冷却後、反応液に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-ブロモメチル-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 7.52 g を得た。

15 1-(2-ブロモメチル-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン

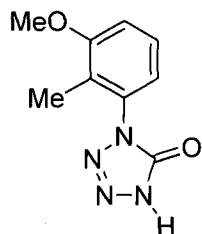


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 3.76 (3H, s), 4.71 (2H, s), 7.34 (1H, t, $J = 7.8$ Hz), 7.38 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz), 7.77 (1H, dd, $J = 7.8, 1.7$ Hz).
[0060]

20 参考合成例 7

無水塩化アルミニウム 16.0 g を氷冷下、N,N-ジメチルホルムアミド 180 mL に加え、15 分攪拌した。ここにアジ化ナトリウム 7.8 g を加え、15 分攪拌した後、1-メトキシ-3-イソシアナト-2-メチルベンゼン 17.0 g を加え、80℃で 4.5 時間加熱した。冷却後、反応液を、亜硝酸ナトリウム 25 g、水 2 L および氷 500 g の混合物中に攪拌しながら加えた。混合物を 10% 塩酸で酸性とした後、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮し、1-(2-メチル-3-メトキシフェニル)-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 16.2 g を得た。

30 1-(2-メチル-3-メトキシフェニル)-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン

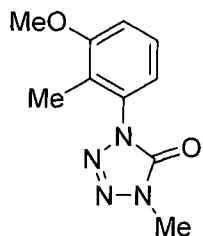


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ (ppm): 1.99 (3H, s), 3.87 (3H, s), 7.01 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.17 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.36 (1H, t, $J = 8.3$ Hz), 14.63 (1H, s).
[0 0 6 1]

5 参考合成例 8

参考合成例 7 に記載の 1-(2-メチル-3-メトキシフェニル)-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 10.00 g および N,N-ジメチルホルムアミド 100 mL の混合物に、氷冷下、60%水素化ナトリウム 2.47 g を加えた。混合物を室温に昇温し、1時間攪拌した。反応混合物に氷冷下、ヨウ化メチル 3.5 mL を加えた。混合物を室温に昇温し、14時間攪拌した。反応混合物に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を 10%塩酸、水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-メチル-3-メトキシフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 2.19 g を得た。

1-(2-メチル-3-メトキシフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン



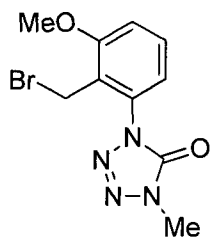
20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.11 (3H, s), 3.72 (3H, s), 3.88 (3H, s), 6.95 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 6.98 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.29 (1H, t, $J = 8.2$ Hz)
[0 0 6 2]

参考合成例 9

参考合成例 8 に記載の 1-(2-メチル-3-メトキシフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 2.19 g、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル) 0.52 g、N-ブロモスクシンイミド 2.16 g およびクロロベンゼン 40 mL の混合物を加熱還流下 5時間攪拌した。冷却後、反応液に水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下に濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-ブロモメチル-3-メトキシフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテ

30 トラゾール-5-オン 2.36 g を得た。

1-(2-ブロモメチル-3-メトキシフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン



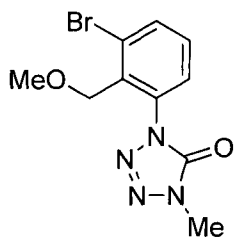
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : 3.74 (3H, s), 3.96 (3H, s), 4.93 (2H, s), 7.02 (1H, dd, $J = 1.0, 8.5$ Hz), 7.04 (1H, d, $J = 9.0$ Hz), 7.43 (1H, t, $J = 8.1$ Hz).
[0 0 6 3]

5 参考合成例 10

参考合成例 6 に記載の 1-(2-ブロモメチル-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 45.0 g、ナトリウムメトキシド 37.4 g およびテトラヒドロフラン 600 mL の混合物を室温で 3 時間攪拌した。反応混合物に飽和重曹水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に濃縮後、

1-(2-メトキシメチル-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 36.2 g を得た。

1-(2-メトキシメチル-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン

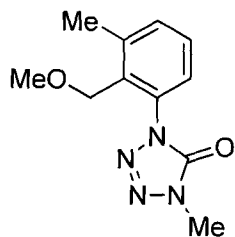


15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : 3.23 (3H, s), 3.72 (3H, s), 4.67 (2H, s), 7.33 (1H, t, $J = 7.8$ Hz), 7.38 (1H, dd, $J = 1.2, 8.1$ Hz), 7.76 (1H, dd, $J = 1.5, 7.8$ Hz).
[0 0 6 4]

20 参考合成例 11

参考合成例 10 に記載の 1-(2-メトキシメチル-3-ブロモフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 36.2 g、メチルボロン酸 23.2 g、フッ化セシウム 66.7 g、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド ジクロロメタン付加物 10.6 g およびジオキサン 500 mL の混合物を 90°C で 5.5 時間攪拌した。冷却後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-メトキシメチル-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン 25.6 g を得た。

30 1-(2-メトキシメチル-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒドロテトラゾール-5-オン



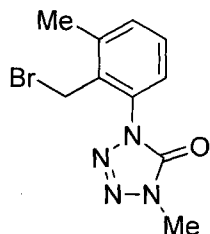
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.48 (3H, s), 3.23 (3H, s), 3.72 (3H, s), 4.42 (2H, s), 7.21 (1H, t, $J = 5.1$ Hz), 7.35 (2H, d, $J = 4.8$ Hz).

[0 0 6 5]

5 参考合成例 1 2

参考合成例 1 1 に記載の 1-(2-(4-メトキシフェニル)-1-メチル-1H-テトラゾール-5-オン)エタン-1,1-ジオン 25.6 g、酢酸 50 mL 及び 25% 臭化水素-酢酸溶液 50 mL の混合物を 65°C で 1 時間攪拌した。反応混合物に飽和食塩水を注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下に濃縮後、1-(2-(4-メトキシフェニル)-1-メチル-1H-テトラゾール-5-オン)エタン-1,1-ジオンを 27.9 g 得た。

1-(2-(4-メトキシフェニル)-1-メチル-1H-テトラゾール-5-オン)エタン-1,1-ジオン

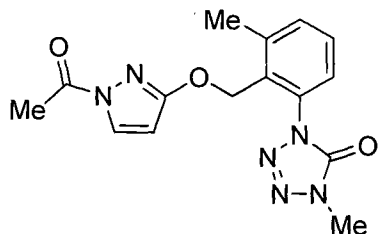


15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.51 (3H, s), 3.75 (3H, s), 4.51 (2H, s), 7.22-7.24 (1H, m), 7.36-7.39 (2H, m).

[0 0 6 6]

参考合成例 1 3

20 参考合成例 1 2 に記載の 1-(2-(4-メトキシフェニル)-1-メチル-1H-テトラゾール-5-オン)エタン-1,1-ジオン 1.0 g、1-アセチル-1H-ピラゾール-3-オール 0.47 g、炭酸カリウム 0.63 g およびアセトニトリル 20 mL の混合物を加熱還流下 2 時間攪拌した。放冷した反応混合物をろ過し、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-([1-アセチル-1H-ピラゾール-3-イル]オキシメチル)-1-メチル-1H-テトラゾール-5-オン)エタン-1,1-ジオンを 0.58 g を得た。

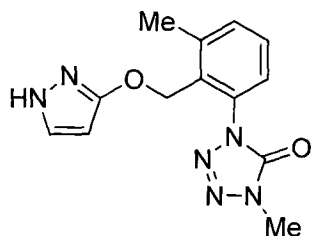


30 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 8.01 (1H, d, $J = 2.9$ Hz), 7.43-7.38 (2H, m), 7.26 (1H, dd, $J = 6.9, 2.1$ Hz), 5.88 (1H, d, $J = 2.9$ Hz), 5.31 (2H, s), 3.69 (3H, s), 2.55 (3H, s), 2.54 (3H, s).

[0067]

参考合成例 14

参考合成例 13 記載の 1-(2-([1-アセチル-1H-ピラゾール-3-
 5 イル]オキシメチル)-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒド
 ロテトラゾール-5-オンを 3.4 g、ナトリウムメトキシド 0.59 g およ
 びメタノール 30 mL の混合物を室温で 2 時間攪拌した。反応混合物を飽和重
 曹水に注加し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、
 10 無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカ
 ゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-(2-([1H-ピラゾール-3-
 イル]オキシメチル)-3-メチルフェニル)-4-メチル-1,4-ジヒド
 ロテトラゾール-5-オン 2.5 g を得た。

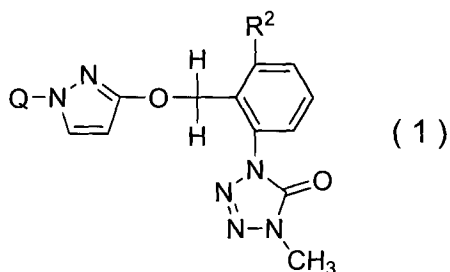


¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 9.61 (1H, s), 7.40-7.35 (2H, m), 7.27 (1H, d, J
 = 2.4 Hz), 7.24 (1H, dd, J = 6.5, 2.8 Hz), 5.63 (1H, d, J = 2.4 Hz), 5.23
 15 (2H, d, J = 11.2 Hz), 3.66 (3H, s), 2.52 (3H, s).

[0068]

前記合成法 A から合成法 C に準じて製造できる本テトラゾリノン化合物 12
 から本テトラゾリノン化合物 81 を以下に示す。

[0069]



20

[0070]

[表2]

本テトラゾリ ノン化合物	Q	R ²
1 2	4-chloro phenyl	fluoro
1 3	4-fluoro phenyl	chloro
1 4	4-methyl phenyl	chloro
1 5	4-methoxy phenyl	chloro
1 6	4-fluoro phenyl	bromo
1 7	4-methoxy phenyl	bromo
1 8	4-chloro phenyl	iodo
1 9	phenyl	methyl
2 0	4-fluoro phenyl	methyl
2 1	4-methyl phenyl	methyl
2 2	4-cyano phenyl	methyl
2 3	4-methylthio phenyl	methyl
2 4	3-fluoro-4-methoxy phenyl	methyl
2 5	4-ethoxy phenyl	methyl
2 6	3-fluoro-4-methyl phenyl	methyl
2 7	2-fluoro-4-methyl phenyl	methyl
2 8	4-fluoro phenyl	methoxy
2 9	4-methyl phenyl	methoxy
3 0	4-methoxy phenyl	methoxy
3 1	4-chloro phenyl	difluoromethyl
3 2	4-chloro phenyl	trifluoromethyl
3 3	4-chloro phenyl	1-propenyl
3 4	4-chloro phenyl	propyl
3 5	4-chloro phenyl	isopropyl

[0071]

[表3]

本テトラゾリ ノン化合物	Q	R ²
36	4-chloro phenyl	ethenyl
37	4-chloro phenyl	2-propenyl
38	4-chloro phenyl	1-methyl ethenyl
39	4-chloro phenyl	ethinyl
40	4-bromo phenyl	chloro
41	4-bromo phenyl	bromo
42	4-bromo phenyl	methoxy
43	4-trifluoromethoxy phenyl	methyl
44	4-fluoro phenyl	cyclopropyl
45	4-fluoro phenyl	ethyl
46	4-bromo phenyl	ethyl
47	4-bromo phenyl	cyclopropyl
48	3-methylthio phenyl	methyl
49	4-methoxy phenyl	ethyl
50	4-methoxy phenyl	cyclopropyl
51	4-methyl phenyl	cyclopropyl
52	4-methyl phenyl	ethyl
53	4-methyl phenyl	bromo
54	2-methylthio phenyl	methyl
55	2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro phenyl	methyl
56	2-chloro phenyl	methyl
57	4-chloro phenyl	ethoxy
58	4-fluoro phenyl	ethoxy
59	4-methoxy phenyl	ethoxy

[0072]

[表4]

本テトラゾリ ノン化合物	Q	R ²
60	4-bromo phenyl	ethoxy
61	phenyl	ethoxy
62	4-chloro phenyl	methylthio
63	3-chloro phenyl	methyl
64	4-nitro phenyl	methyl
65	2-fluoro phenyl	methyl
66	2-methyl phenyl	methyl
67	2-bromo phenyl	methyl
68	3-fluoro phenyl	methyl
69	3-methyl phenyl	methyl
70	3-bromo phenyl	methyl
71	3-methoxy phenyl	methyl
72	2-methoxy phenyl	chloro
73	2-methoxy phenyl	methoxy
74	2-methoxy phenyl	ethyl
75	2-methoxy phenyl	cyclopropyl
76	4-ethyl phenyl	methyl
77	4-trifluoromethyl phenyl	methyl
78	5-chloro-2-methoxy phenyl	methyl
79	2-ethoxy phenyl	methyl
80	2-isopropoxy phenyl	methyl
81	3-chloro-2-methoxy phenyl	methyl

[0073]

5 本発明組成物における本テトラゾリノン化合物の態様としては、例えば式(1)における置換基が以下に示すものである化合物が挙げられる。

10 式(1)において、nが0~2の整数であり、R¹が、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6アルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基であり；R²がメチル基、シクロプロピル基、塩素原子、臭素原子、エチル基またはメトキシ基であるテトラゾリノン化合物。

15 式(1)において、nが0~2の整数であり、R¹が、ハロゲン原子、メチル基、エチル基またはメトキシ基であり；R²が、C1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、C2-C3アルケニル基、C1-C3アルコキシ基、C1-C2アルキルチオ基、またはC2-C3アルキニル基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、nが0~2の整数であり、R¹が、ハロゲン原子、メチル基、エチル基またはメトキシ基であり；R²がメチル基、シクロプロピル基、塩素原子、臭素原子、エチル基またはメトキシ基であるテトラゾリノン化合物。

20 式(1)において、nが0~2の整数であり、R¹が、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6アルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 n が0～2の整数であり、 R^1 が、ハロゲン原子、メチル基、エチル基またはメトキシ基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 が、C1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、C2-C3アルケニル基、C1-C3アルコキシ基、C1-C2アルキルチオ基、またはC2-C3アルキニル基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 がメチル基、シクロプロピル基、塩素原子、臭素原子、エチル基またはメトキシ基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 がC1-C3アルキル基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 がメチル基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 がエチル基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 がC3-C4シクロアルキル基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 がシクロプロピル基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 がハロゲン原子であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 が塩素原子であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 が臭素原子であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 がC1-C3アルコキシ基であるテトラゾリノン化合物。

式(1)において、 R^2 がメトキシ基であるテトラゾリノン化合物。

[0074]

本発明組成物の態様としては、例えば以下のものが挙げられる。

[0075]

式(1)において、 n が1または2であり、 R^1 がハロゲン原子またはC1-C6アルコキシ基であり、 R^2 がC1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、またはC1-C3アルコキシ基であるテトラゾリノン化合物と、化合物I～VIのいずれか一とを含有する植物病害防除組成物。

式(1)において、 n が1または2であり、 R^1 がハロゲン原子またはC1-C3アルコキシ基であり、 R^2 がC1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、またはC1-C3アルコキシ基であるテトラゾリノン化合物と、化合物I～VIのいずれか一とを含有する植物病害防除組成物。

[0076]

式(1)において、 n が1または2であり、 R^1 がハロゲン原子またはC1-C6アルコキシ基であり、 R^2 がC1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、またはC1-C3アルコキシ基であるテトラゾリノン化合物と、化合物Iとを含有する植物病害防除組成物。

式(1)において、 n が1または2であり、 R^1 がハロゲン原子またはC1-C6アルコキシ基であり、 R^2 がC1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、またはC1-C3アルコキシ基であるテトラゾリノン化合物と、化合物IIとを含有する植物病害防除組成物。

式(1)において、 n が1または2であり、 R^1 がハロゲン原子またはC1-C6アルコキシ基であり、 R^2 がC1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、またはC1-C3アルコキシ基であるテトラゾリノン化合物と、化合物IIIとを含有する植物病害防除組成物。

式(1)において、 n が1または2であり、 R^1 がハロゲン原子またはC1

—C₆アルコキシ基であり、R²がC₁—C₃アルキル基、C₃—C₄シクロアルキル基、ハロゲン原子、またはC₁—C₃アルコキシ基であるテトラゾリノン化合物と、化合物I Vとを含有する植物病害防除組成物。

5 式(1)において、nが1または2であり、R¹がハロゲン原子またはC₁—C₆アルコキシ基であり、R²がC₁—C₃アルキル基、C₃—C₄シクロアルキル基、ハロゲン原子、またはC₁—C₃アルコキシ基であるテトラゾリノン化合物と、化合物Vとを含有する植物病害防除組成物。

10 式(1)において、nが1または2であり、R¹がハロゲン原子またはC₁—C₆アルコキシ基であり、R²がC₁—C₃アルキル基、C₃—C₄シクロアルキル基、ハロゲン原子、またはC₁—C₃アルコキシ基であるテトラゾリノン化合物と、化合物VIとを含有する植物病害防除組成物。

[0077]

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物Iとを、0.1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

15 本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物Iとを、1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物Iとを、10:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

20 本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物IIとを、0.1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物IIとを、1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

25 本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物IIとを、10:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物IIIとを、0.1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

30 本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物IIIとを、1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物IIIとを、10:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

35 本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物IVとを、0.1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物IVとを、1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

40 本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物IVとを、10:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物Vとを、0.1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

45 本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物Vとを、1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物Vとを、10:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか一化合物と化合物VIとを、0.1:1の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物1から本テトラゾリノン化合物81までのいずれか

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X I I I とを、1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X I I I とを、1 0 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成
5 物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X I V とを、0 . 1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成
物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X I V とを、1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X I V とを、1 0 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V とを、0 . 1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V とを、1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V とを、1 0 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I とを、0 . 1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成
20 物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I とを、1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I とを、1 0 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I I とを、0 . 1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組
25 成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I I とを、1 0 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成
物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I I とを、1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I I とを、1 0 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成
30 物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I I I とを、0 . 1 : 1 の割合で含有する植物病害防除
35 組成物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I I I とを、1 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成
物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I I I とを、1 0 : 1 の割合で含有する植物病害防除組成
40 物；

本テトラゾリノン化合物 1 から本テトラゾリノン化合物 8 1 までのいずれか
一化合物と化合物 X V I I I とを、1 0 : 1 の割合で含有する植物病害防除組
成物；

[0 0 7 8]

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。

[0 0 7 9]

製剤例 1

前記本発明組成物のいずれか1組成物50部、リグニンスルホン酸カルシウム3部、ラウリル硫酸マグネシウム2部及び合成含水酸化珪素45部をよく粉碎混合することにより、製剤を得る。

[0080]

5 製剤例2

前記本発明組成物のいずれか1組成物20部とソルビタントリオレエート1.5部とを、ポリビニルアルコール2部を含む水溶液28.5部と混合し、湿式粉碎法で微粉碎した後、この中に、キサントガム0.05部及びアルミニウムマグネシウムシリケート0.1部を含む水溶液40部を加え、さらにプロピレングリコール10部を加えて攪拌混合し、製剤を得る。

[0081]

10 製剤例3

前記本発明組成物のいずれか1組成物2部、カオリンクレー88部及びタルク10部をよく粉碎混合することにより、製剤を得る。

15 [0082]

製剤例4

前記本発明組成物のいずれか1組成物5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部及びキシレン7.5部をよく混合することにより、製剤を得る。

20 [0083]

製剤例5

前記本発明組成物のいずれか1組成物2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ペントナイト30部及びカオリンクレー65部をよく粉碎混合した後、水を加えてよく練り合せ、造粒乾燥することにより、製剤を得る。

25 [0084]

製剤例6

前記本発明組成物のいずれか1組成物10部；ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩50部を含むホワイトカーボン35部；及び水55部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより、製剤を得る。

30 [0085]

次に、本発明組成物が植物病害の防除に有用であることを試験例で示す。

なお防除効果は、調査時の供試植物上の病斑の面積を目視観察し、本発明組成物を処理した植物の病斑の面積と、無処理の植物の病斑の面積とを比較することにより評価した。

35 [0086]

各試験での「効力」とは以下の式1で表される値を意味し、その数値によって[表5]のようにランク付けする。

「式1」

$$40 \quad \text{効力} = 100 \times (X - Y) / X$$

X：無処理区の菌の生育度

Y：処理区の菌の生育度

[0087]

[表5]

効力	効力ランク
95以上	A
80以上かつ95未満	B
50以上かつ80未満	C
30以上かつ50未満	D
30未満	E

[0088]

5 試験例1 コムギ葉枯病菌 (*Septoria tritici*) に対する防除試験

10 それぞれDMSO (ジメチルスルホキシド) に所定濃度で希釈した供試化合物をタイタープレート (96ウェル) に1 μ l分注したのち、あらかじめコムギ葉枯病菌の分生胞子を接種したジャガイモ煎汁液体培地 (PDB培地) を150 μ l分注した。このプレートを4日間、18 $^{\circ}$ Cで培養してコムギ葉枯病菌を増殖させたのち、タイタープレートの各ウェルの550nmの吸光度にて、コムギ葉枯病菌の生育度を測定した。その生育度をもとに、「式1」を用い効力を算出し、[表5] に従ってランク付けした。その結果を [表6] から [表16] に示す。

15

[0089]

[表6]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化 合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物 1 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 3	化合物 I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1	化合物 I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 3	化合物 I I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1	化合物 I I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 3	化合物 I V 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1	化合物 I V 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 3	化合物 V I 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1	化合物 V I 3	A

[0090]

[表7]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化 合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物 2 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 2 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 2 3	化合物 I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 2 1	化合物 I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 2 3	化合物 I I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 2 1	化合物 I I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 2 3	化合物 I V 1	A
本テトラゾリノン化合物 2 1	化合物 I V 3	A
本テトラゾリノン化合物 2 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 2 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 2 3	化合物 V I 1	A
本テトラゾリノン化合物 2 1	化合物 V I 3	A

[0091]

[表8]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化 化合物 濃度 (ppm)	効力ラン ク
本テトラゾリノン化合物 3 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 3 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 3 3	化合物 I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 3 1	化合物 I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 3 3	化合物 I I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 3 1	化合物 I I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 3 3	化合物 I V 1	A
本テトラゾリノン化合物 3 1	化合物 I V 3	A
本テトラゾリノン化合物 3 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 3 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 3 3	化合物 V I 1	A
本テトラゾリノン化合物 3 1	化合物 V I 3	A

[0092]

[表9]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物 4 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 4 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 4 3	化合物 I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 4 1	化合物 I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 4 3	化合物 I I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 4 1	化合物 I I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 4 3	化合物 I V 1	A
本テトラゾリノン化合物 4 1	化合物 I V 3	A
本テトラゾリノン化合物 4 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 4 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 4 3	化合物 V I 1	A
本テトラゾリノン化合物 4 1	化合物 V I 3	A

[0093]

[表10]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物 5 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 5 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 5 3	化合物 II 1	A
本テトラゾリノン化合物 5 1	化合物 II 3	A
本テトラゾリノン化合物 5 3	化合物 III 1	A
本テトラゾリノン化合物 5 1	化合物 III 3	A
本テトラゾリノン化合物 5 3	化合物 IV 1	A
本テトラゾリノン化合物 5 1	化合物 IV 3	A
本テトラゾリノン化合物 5 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 5 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 5 3	化合物 VI 1	A
本テトラゾリノン化合物 5 1	化合物 VI 3	A

[0094]

[表11]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化 合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物 6 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 6 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 6 3	化合物 I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 6 1	化合物 I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 6 3	化合物 I I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 6 1	化合物 I I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 6 3	化合物 I V 1	A
本テトラゾリノン化合物 6 1	化合物 I V 3	A
本テトラゾリノン化合物 6 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 6 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 6 3	化合物 V I 1	A
本テトラゾリノン化合物 6 1	化合物 V I 3	A

[0095]

[表12]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物7 3	化合物I 1	A
本テトラゾリノン化合物7 1	化合物I 3	A
本テトラゾリノン化合物7 3	化合物II 1	A
本テトラゾリノン化合物7 1	化合物II 3	A
本テトラゾリノン化合物7 3	化合物III 1	A
本テトラゾリノン化合物7 1	化合物III 3	A
本テトラゾリノン化合物7 3	化合物IV 1	A
本テトラゾリノン化合物7 1	化合物IV 3	A
本テトラゾリノン化合物7 3	化合物V 1	A
本テトラゾリノン化合物7 1	化合物V 3	A
本テトラゾリノン化合物7 3	化合物VI 1	A
本テトラゾリノン化合物7 1	化合物VI 3	A

[0096]

[表13]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化 合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物 8 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 8 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 8 3	化合物 II 1	A
本テトラゾリノン化合物 8 1	化合物 II 3	A
本テトラゾリノン化合物 8 3	化合物 III 1	A
本テトラゾリノン化合物 8 1	化合物 III 3	A
本テトラゾリノン化合物 8 3	化合物 IV 1	A
本テトラゾリノン化合物 8 1	化合物 IV 3	A
本テトラゾリノン化合物 8 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 8 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 8 3	化合物 VI 1	A
本テトラゾリノン化合物 8 1	化合物 VI 3	A

[0097]

[表14]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化 合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物 9 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 9 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 9 3	化合物 I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 9 1	化合物 I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 9 3	化合物 I I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 9 1	化合物 I I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 9 3	化合物 I V 1	A
本テトラゾリノン化合物 9 1	化合物 I V 3	A
本テトラゾリノン化合物 9 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 9 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 9 3	化合物 V I 1	A
本テトラゾリノン化合物 9 1	化合物 V I 3	A

[0098]

[表15]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化 合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物 10 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 10 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 10 3	化合物 II 1	A
本テトラゾリノン化合物 10 1	化合物 II 3	A
本テトラゾリノン化合物 10 3	化合物 III 1	A
本テトラゾリノン化合物 10 1	化合物 III 3	A
本テトラゾリノン化合物 10 3	化合物 IV 1	A
本テトラゾリノン化合物 10 1	化合物 IV 3	A
本テトラゾリノン化合物 10 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 10 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 10 3	化合物 VI 1	A
本テトラゾリノン化合物 10 1	化合物 VI 3	A

[0099]

[表16]

本テトラゾリノン化合物 濃度 (ppm)	本カルボキサミド化合物 濃度 (ppm)	効力ランク
本テトラゾリノン化合物 1 1 3	化合物 I 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 1	化合物 I 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 3	化合物 I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 1	化合物 I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 3	化合物 I I I 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 1	化合物 I I I 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 3	化合物 I V 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 1	化合物 I V 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 3	化合物 V 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 1	化合物 V 3	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 3	化合物 V I 1	A
本テトラゾリノン化合物 1 1 1	化合物 V I 3	A

[産業上の利用可能性]

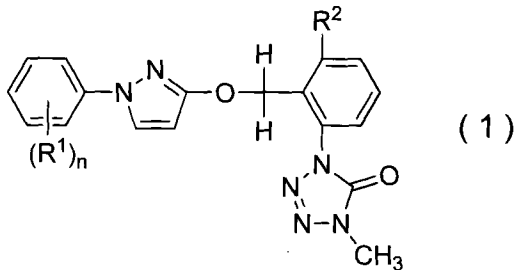
[0100]

5 本発明によれば、植物病害を防除することが可能となる。

請 求 の 範 囲

[請求項 1]

式 (1)



5

{式中、

nは0～5の整数を表し、

R¹は、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6アルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基を表し；

10 R²は、C1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、C1-C3アルコキシ基、C1-C2アルキルチオ基、C2-C3アルケニル基、またはC2-C3アルキニル基を表し、

前記R¹およびR²において、アルキル部位にハロゲン原子を有することができる。

15 但し、nが2以上の整数を表すとき、2以上のR¹は互いに相異なってもよい。]

で示されるテトラゾリノン化合物と、

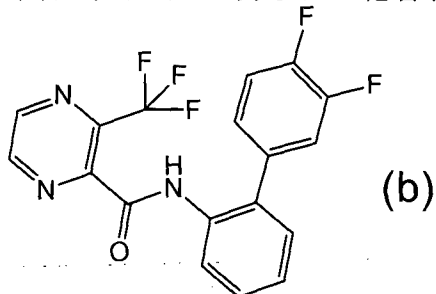
群(A)より選ばれる1種以上のカルボキサミド化合物とを含有する植物病害防除組成物。

20 群(A)：

ビキサフェン(bixafen)、ベンゾビンジフルピル(benzovindiflupyr)、フルキサピロキサド(fluxapyroxad)、ペンチオピラド(penthiopyrad)、N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-1-メチル-3-ジフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アミド、

25

下記式(b)で表される化合物、



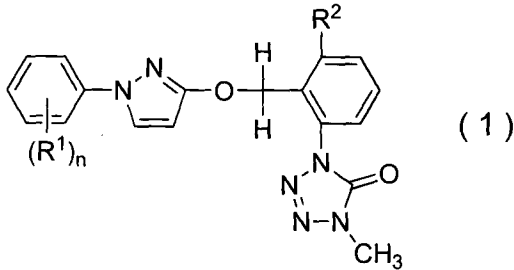
30 イソフェタミド(isofetamid)、イソピラザム(isopyrazam)、ボスカリド(boscalid)、フルオピラム(flupyram)、セダキサン(sedaxane)、ペンフルフェン(penflufen)、フルトラニル(flutolanil)、メプロニル(mepronil)、カルボキシシン(carboxin)、チフルザミド(thi fluzamide)及びフラメトピル(furametpyr)からなる群。

[請求項 2]

テトラゾリノン化合物とカルボキサミド化合物との重量比が、テトラゾリノン化合物／カルボキサミド化合物＝0.1／1～10／1である請求項1記載の植物病害防除組成物。

[請求項3]

5 式(1)



[式中、

nは0～5の整数を表し、

10 R¹は、ハロゲン原子、C1-C6アルキル基、C1-C6アルコキシ基、C1-C6アルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基を表し；

R²は、C1-C3アルキル基、C3-C4シクロアルキル基、ハロゲン原子、C1-C3アルコキシ基、C1-C2アルキルチオ基、C2-C3アルケニル基、またはC2-C3アルキニル基を表し、

15 前記R¹およびR²において、アルキル部位にハロゲン原子を有することができる。

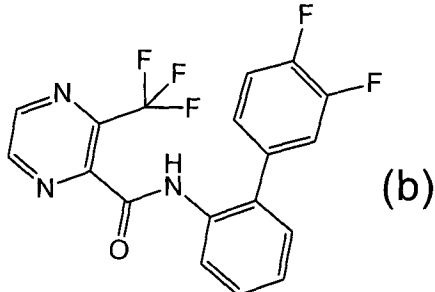
但し、nが2以上の整数を表すとき、2以上のR¹は互いに相異なってもよい。]

20 で示されるテトラゾリノン化合物と、群(A)より選ばれる1種以上のカルボキサミド化合物との有効量を、植物又は植物を栽培する土壤に処理する工程を含む植物病害防除方法。

群(A)：

25 ビキサフェン(bixafen)、ベンゾビンジフルピル(benzovindiflupyr)、フルキサピロキサド(fluxapyroxad)、ペンチオピラド(penthiopyrad)、N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-1-メチル-3-ジフルオロメチルピラゾール-4-カルボン酸アミド、

下記式(b)で表される化合物、



30 イソフェタミド(isofetamid)、イソピラザム(isopyrazam)、ボスカリド(boscalid)、フルオピラム(flupyrad)、セダキサン(sedaxane)、ペンフルフェン(penflufen)、フルトラニル(flutolanil)、メプロニル(mepropril)、カルボキシン(carboxin)、チフルザミド(thi fluzamide)及びフラメトピル(furametpyr)からなる群。

[請求項4]テトラゾリノン化合物とカルボキサミド化合物との重量比が、テトラゾリノン化合物／カルボキサミド化合物＝0.1／1～10／1である請求項3記載の植物病害防除方法。

[請求項5]

- 5 植物又は植物を栽培する土壌が、コムギ又はコムギを栽培する土壌である請求項3又は4記載の植物病害防除方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2013/162072 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 31 October 2013 (31.10.2013), claims 1 to 36; preparation examples 1 to 101; examples & JP 2014-080415 A & TW 201402566 A	1-5
P, X	JP 2014-015470 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 January 2014 (30.01.2014), claims 1 to 3; paragraphs [0168] to [0169] (Family: none)	1-5

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. A01N43/713(2006.01)i, A01N43/40(2006.01)i, A01N43/56(2006.01)i, A01N43/60(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. A01N43/713, A01N43/40, A01N43/56, A01N43/60, A01P3/00</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2014年													
日本国実用新案登録公報	1996-2014年													
日本国登録実用新案公報	1994-2014年													
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY(STN)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2013/092224 A1 (BASF SE) 2013.06.27, 請求項1-16、第30ページ第13-29行、第48-59ページ 表B、第77-78ページ（ファミリーなし）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-510840 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2001.08.07, 請求項1-8、【0069】、【0114】-【0115】、【0122】-【0123】、【0163】-【0165】、【0170】-【0171】 & US 7056941 B1 & WO 1999/005139 A1</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2013/092224 A1 (BASF SE) 2013.06.27, 請求項1-16、第30ページ第13-29行、第48-59ページ 表B、第77-78ページ（ファミリーなし）	1-5	X	JP 2001-510840 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2001.08.07, 請求項1-8、【0069】、【0114】-【0115】、【0122】-【0123】、【0163】-【0165】、【0170】-【0171】 & US 7056941 B1 & WO 1999/005139 A1	1-5			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	WO 2013/092224 A1 (BASF SE) 2013.06.27, 請求項1-16、第30ページ第13-29行、第48-59ページ 表B、第77-78ページ（ファミリーなし）	1-5												
X	JP 2001-510840 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2001.08.07, 請求項1-8、【0069】、【0114】-【0115】、【0122】-【0123】、【0163】-【0165】、【0170】-【0171】 & US 7056941 B1 & WO 1999/005139 A1	1-5												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>08.09.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>16.09.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>天野 皓己</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>	<table border="1"> <tr> <td>4H</td> <td>5084</td> </tr> </table>	4H	5084										
4H	5084													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2013/162072 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2013.10.31, 請求項 1 - 36、製造例 1 - 101、実施例 & JP 2014-080415 A & TW 201402566 A	1 - 5
P, X	JP 2014-015470 A (住友化学株式会社) 2014.01.30, 請求項 1 - 3、 【0168】 - 【0169】 (ファミリーなし)	1 - 5